

Saltillo, Coahuila a 24 de agosto de 2018

Coordinación de Posgrado

Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de Caso de Estudio preparado por **MARÍA FERNANDA BERLANGA MALACARA** titulado **"Fotopolimerización de materiales compuestos basados en sistemas epoxi-grafeno"** el cual fue presentado el día **17 de agosto de 2018**, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de Caso de Estudio.

Atentamente,

SINODALES

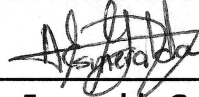


M.C. Gladys de los Santos Villarreal
Presidente



Dra. Vanessa Martínez Cornejo
Vocal

Vo. Bo. del Asesor



M.C. Aida Esmeralda García Valdes

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



**FOTOPOLIMERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS
BASADOS EN SISTEMAS EPOXI-GRAFENO**

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL DIPLOMA DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: ANÁLISIS Y EVALUACION DE POLIMEROS

PRESENTA:

MARÍA FERNANDA BERLANGA MALACARA

SALTILLO, COAHUILA

AGOSTO 2018

INDICE DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	2
2.1 Definición de Resina Epóxica	2
2.2 Clasificación de Resina Epóxica	2
2.2.1 Resina epóxica de Bisfenol-A	2
2.2.2 Resina epóxica Cicloalifática	3
2.2.3 Resina epóxica Trifuncionales	3
2.2.4 Resinas epóxicas tetrafuncionales	3
2.2.5 Resinas epóxicas Novolac (Multifuncionales)	4
2.2.6 Resinas epóxicas con Biobase	4
2.3 Propiedades de las Resinas Epóxica; Ventajas y Desventajas	5
2.4 Aplicaciones de las Resinas Epóxicas	5
2.5 Agentes de curado para Resinas Epóxicas	6
2.5.1 Agente de curado tipo amina	6
2.5.2 Agente de curado alcalino	7
2.5.3 Agentes de curado anhídrido	7
2.5.4. Agentes de curado catalíticos	8
2.6 Procesos de curado	9
2.6.1 Curado térmico	9
2.6.2 Curado fotoquímico	9
2.6.3 Fotopolimerización	10
2.6.3.1 Limitaciones de la fotopolimerización	11
2.6.3.2 Fotopolimerización catiónica	11
2.6.3.3 Polimerización catiónica de apertura de anillo con monómeros	13

epóxido	
2.7 Definición de Grafeno	13
2.8 Propiedades del Grafeno: Ventajas y desventajas	15
2.9 Preparación de nanocompuestos de GNP	15
2.10 Aplicaciones del Grafeno	16
2.11 Conductividad térmica en polímeros	16
2.11.1 Uso de polímeros termoestables	17
2.11.2 Uso de rellenos conductores	18
2.11.3 Rellenos basados en carbono	19
2.11.4 Desventajas del uso de compuestos poliméricos conductores de calor	20
3. JUSTIFICACIÓN	21
4. REVISIÓN BIBLIOGRAFICA	22
4.1 Materiales compuestos basados en sistemas resina epóxi-grafeno	16
4.2 Preparación de nanomateriales	25
4.2.1 Preparación de Nanomateriales epóxicos con diferentes rellenos de carbono con fotocurado catiónico.	25
4.2.1.1 Caracterización de nanomateriales	26
4.2.2 Preparación de Nanocompuestos de Epóxi-grafeno curados con UV	33
4.2.2.1 Caracterización del nanomaterial	34
5. ESTADO ACTUAL DEL ARTE	39
6. OBJETIVO	44
7. AREAS DE OPORTUNIDAD	45
8. CONCLUSIONES	46
9. RECOMENDACIONES	47
10. NOMENCLATURA	48
11. REFERENCIAS	51

INDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1. Estructura base de las resinas epóxicas	2
2. Estructura Química del DBEGA	2
3. Estructura química de las resinas epóxicas tipo cicloalifáticas	3
4. Estructura química de las resinas epóxi trifuncionales	3
5. Estructura química de una resina epóxi tetrafuncional	4
6. Estructura química de la resina epóxi Novolac	4
7. Estructura química de una resina epóxi con biobase	5
8. Estructura química del DDM y DDS	6
9. Mecanismo de reacción de curado con la amina y la resina epóxica	7
10. Estructura química del PA y HHPA.	8
11. Mecanismo de reacción de curado del Anhídrido y resina epóxi en presencia de una amina terciaria	8
12. Estructuras químicas del BPH y BQH	9
13. Monómeros catiónicamente fotocurables.	12
14. a) Imagen obtenida de TEM de unas láminas de grafeno, b) Espectros de XPS para muestras de Grafeno: GnP-5 (diámetro de 5 μm) y GnP-C750 (diámetro interno de 1 μm)	14
15. Principales técnicas de dispersión para GNP en resina epóxi, de izquierda a derecha: Sonificador, Mezclador de cizalla, Laminación en tres rodillos	24
16. Espectros de FTIR con tiempo de irradiación para la resina epóxi pura sobre la totalidad de la región y en círculo la región entre 950 a 650 cm^{-1} . El tiempo de curado fue de 3 min.	27
17. Curvas de conversión de FTIR para la resina pura y sus nanocompuestos al 1% en peso de contenido de nanocarga	28

18	Conductividad y permitividad versus frecuencia para todos los rellenos en diferentes fracciones de carga.	29
19	Imágenes TEM del nanocompuesto FGS al 1,5% en peso.	30
20	Imágenes SEM de la superficie de fractura del nanocompuesto EG al 5% en peso.	30
21	Imágenes del SEM para nanocompuestos al 1% en peso de a) MWCNT y b) f-MWCNT	31
22	Curvas de $\text{Tan}\Delta$ obtenidas por el análisis de DMTA para los diferentes nanomateriales a 1% de fracción de carga.	31
23	Módulo de almacenamiento ϵ' obtenido por el análisis de DMTA para diferentes nanomateriales a 1% en peso de fracción de carga.	32
24	Valores de Dureza superficial para las diferentes mezclas de rellenos de carbono, y la resina pura.	33
25	1a Espectros FTIR en la región entre 950 y 650 cm^{-1} para la resina epóxi pura y la formulación que contiene 1,5% de FGS. 1b. Curvas de conversión de FTIR en tiempo real en función del tiempo de irradiación para la resina CE y para las formulaciones de resina epóxi que contienen 0.5, 1.0 y 1.5% en peso del grafeno.	35
26	Imagen del FE-SEM obtenidas para la superficie de fractura de las muestras curadas. a) Resina epóxi pura y b) para el nanocompuesto que contiene 1.5% en peso de grafeno.	35
27	Imágenes de TEM de compuestos de resina epóxi-grafeno a un 1.5% en peso de grafeno.	36
28	1. Curvas de $\text{Tan}\Delta$ obtenidas por el análisis de DTMA para la resina epóxi pura, el sistema de resina epóxi-grafeno curado con UV y sus diferentes contenidos de grafeno. 2. Curvas de módulo de almacenamiento obtenidas por el análisis de DMTA para la resina epóxi pura, y los sistemas de resina epóxi-grafeno con diferentes concentraciones.	38

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Página
1	Composición atómica en base al análisis de XPS para GnP-5 y GnP-C750	14
2	Conductividades térmicas de polímeros termoestables	18
3	Propiedades eléctricas de los rellenos conductores térmicos más empleados	19
4	Proporciones con las que se prepararon los nanomateriales de diferentes rellenos de carbono. (f-MWCNT Nanotubos de carbono con paredes múltiples refluído con ácido sulfúrico/nítrico 3:1).	26
5	Propiedades de las películas de resina epóxi UV-curadas en presencia de láminas de grafeno	36

1. INTRODUCCION

La investigación tecnológica dentro del área de generación de nuevos materiales ha enfocado en las últimas décadas especial atención en los polímeros o resinas epóxicas empleadas actualmente a nivel industrial, especialmente aquellas que se ubican dentro del área de recubrimientos y adhesivos industriales. Las principales aplicaciones de las resinas epóxicas se encuentran en: construcción, encapsulado de semiconductores, en circuitos electrónicos, en industria aeroespacial, militar y en productos deportivos debido a su excelente rendimiento.

Sin embargo, el hecho de que éstos materiales presentan cierto grado de fragilidad, ha marcado la pauta para ser considerado este punto como área de oportunidad y dedicar especial interés en buscar mejorar sus propiedades mecánicas, de conductividad térmica y eléctrica, propiedades magnéticas, ópticas y de retardantes a la llama, que permitan incrementar su área de aplicación a nivel comercial.

Materiales como grafeno, nanoarcillas, polianilina, nanopartículas de hierro y óxido de hierro, nanofibras de carbono, sílice, óxido de zinc y alúmina, han sido algunos de los materiales de carbono más atractivos que se han incorporado a las resinas epóxicas debido a sus propiedades físicas. La adición de dichas nanocargas a la matriz epóxica es una forma efectiva de fabricación de materiales híbridos con propiedades únicas y versátiles, haciéndolo atractivo para el mercado. [1,2]

Las reacciones de fotopolimerización con luz ultravioleta o visible se caracterizan por ser reacciones rápidas, obteniendo polímeros entrecruzados en cuestión de segundos. El proceso fotoquímico de esta reacción se lleva a cabo cuando se incide la fuente de luz sobre la formulación de la resina epoxi con el relleno, los fotoiniciadores absorben la radiación electromagnética que produciendo especies reactivas activas iniciando así la formación y crecimiento de la cadena.

La aplicación industrial de este tipo de polimerizaciones ha ido en incremento en los últimos años, principalmente el área de adhesivos y recubrimientos. [18]

2. ANTECEDENTES

2.1 Definición de Resina Epóxica

Las resinas epóxicas fueron descubiertas en el año de 1909 por el Químico Ruso Nikolaus Prileschajew, definidas como un prepolímero con bajo peso molecular, que en su estructura tiene más de un grupo epoxico de la siguiente forma:

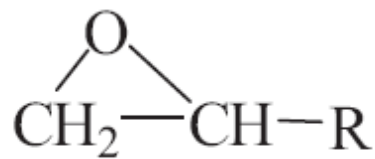


Figura 1. Estructura base de las resinas epóxicas

Las resinas epóxicas son materiales termoendurecibles que requieren de agentes de curado para su endurecimiento. Las propiedades de este material dependerán siempre de la combinación del agente de curado y la resina epoxi. [3]

2.2 Clasificación de Resina Epóxica

2.2.1 Resina epóxica de Bisfenol-A

El Diglicidil éter de Bisfenol-A mejor conocido como DGEBA (Fig. 2) por sus siglas en ingles es obtenido de la reacción de Bisfenol-A y epiclorohidrina en presencia de un catalizador básico. Las propiedades de este material dependerán del número de repeticiones de las unidades en la cadena, las moléculas de bajo peso molecular tienden a ser líquidas en su forma, mientras que las moléculas de alto peso molecular tienden a ser más líquidos viscosos o solidos [3].

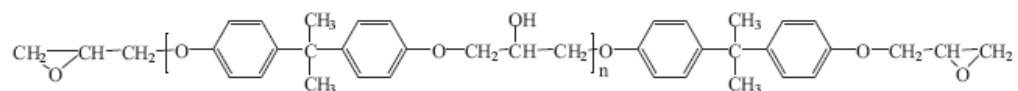


Figura 2. Estructura Química del DGEBA

2.2.2 Resina epóxica Cicloalifática

La resina epoxi Cicloalifática 3',4'-epoxiciclohexil-methyl 3,4-epoxiciclohexancarboxilato de metilo (Fig. 3) se sintetiza haciendo reaccionar 3'-ciclohexanilmetil-3-ciclohexancarboxilato de metilo con ácido per-acético, esta resina epoxi tiene una estructura alifática, y una estructura molecular saturada completa, que contribuye a su excelente estabilidad a la radiación UV, buena resistencia al intemperie, buena estabilidad térmica y excelentes propiedades eléctricas, siendo estas propiedades muy utilizadas cuando se requiere la aplicación de altas temperaturas [3].

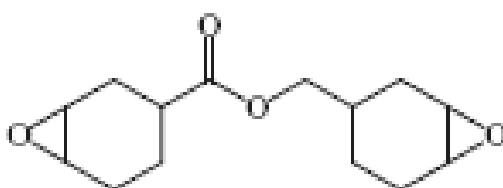


Figura 3. Estructura química de las resinas epóxicas tipo cicloalifáticas

2.2.3 Resina epóxica Trifuncionales

Resinas epoxi trifuncionales como el Propano-N-triglicidil éter trimetilol (Fig. 4), que tienen como propiedades baja viscosidad, haciéndolo materiales plásticos no cristalinos que son curados a temperaturas bajas. [3]

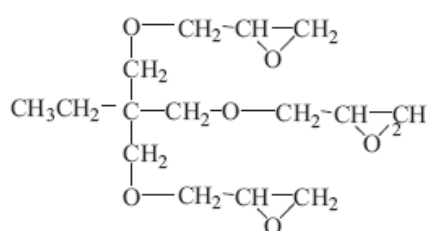


Figura 4. Estructura química de las resinas epoxi trifuncionales

2.2.4 Resinas epóxicas tetrafuncionales

Este tipo de resinas tetrafuncionales se sintetizan al hacer reaccionar el 1,3-diaminobenceno (a) o 4,4'-aminodifenil metano (b) con epíclorohidrina. La figura 5 muestra la estructura química de este tipo de resinas epoxi.

Tienen como propiedades una alta funcionalidad de la parte epoxi, alta dureza de entrecruzamiento, utilizándose en aplicaciones donde se utilizan altas temperaturas. Tienen excelente resistencia química, alto módulo de Young, efecto bloqueo contra los rayos UV, y buena estabilidad térmica. [3]

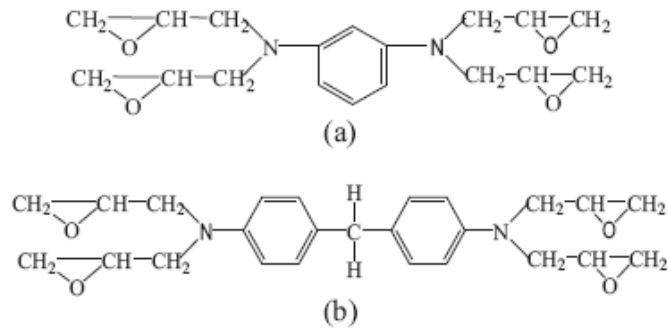


Figura 5. Estructura química de una resina epóxi tetrafuncional

2.2.5 Resinas epóxicas Novolac (Multifuncionales)

Son resinas epóxi Novolac son ésteres glicidílicos de resinas fenólicas de Novolac, en la figura 6 se muestra la estructura química de estas resinas epóxicas.

Los múltiples grupos epóxicos en la resina epoxi de Novolac contribuyen a sus altas densidades de entrecruzamiento, dando como resultado una excelente resistencia térmica, química y hacia los solventes. [3]

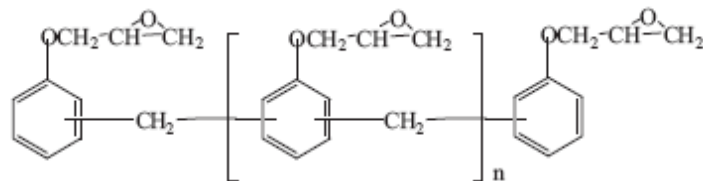


Figura 6. Estructura química de la resina epoxi Novolac

2.2.6 Resinas epóxicas con Biobase

Los polímeros derivados de recursos renovables como es el almidón, las grasas o aceites, han provocado cada vez mayor interés debido a su bajo costo y su biodegradabilidad.

Los aceites vegetales son mezclas complejas de ésteres de glicerol y ácidos grasos, dichos ésteres contienen una gran variedad de insaturaciones que pueden ser fácilmente epoxidados con per-ácidos orgánicos o H_2O_2 , mostrando un excelente potencial como materiales económicos y renovables para aplicaciones industriales.

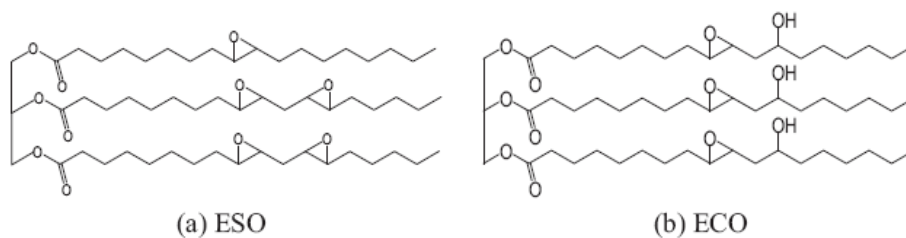


Figura 7. Estructura química de una resina epoxi con biobase

En la figura 7 se muestra las estructuras del aceite de soya epoxidado (ESO) y el aceite de ricino epoxidado (ECO) se utilizó ácido acético glacial para la obtención de las estructuras epoxidados. [3]

2.3 Propiedades de las Resinas Epóxicas; Ventajas y Desventajas

Las resinas epóxicas son uno de los polímeros termoendurecibles más utilizados en la producción de materiales avanzados, debido a sus excelentes propiedades, dentro de las cuales se pueden observar su buena estabilidad dimensional, propiedades mecánicas superlativas, resistencia a los solventes, excelente resistencia química, rigidez al curarse, bajo costo de procesamiento, resistencia a la fluencia, resistencia al calor, excelente adherencia a metales y cerámicos entre otras.

Sin embargo, el alcance de las resinas epóxicas son limitadas debido a su alta fragilidad con poca resistencia y dureza, es por eso que se han incorporado materiales de refuerzo para fortalecer estas propiedades de dichas resinas. Sin embargo, los materiales epóxicos tienen limitaciones tanto por su naturaleza frágil, y sus malas propiedades eléctricas y térmicas, solucionando el problema modificando la estructura de la matriz o agregando rellenos compatibles. Por ejemplo, la incorporación de nanorellenos inorgánicos ha demostrado ser una estrategia eficaz para aumentar el rendimiento del material. [4,5,6]

2.4 Aplicaciones de las Resinas Epóxicas

Las aplicaciones de las resinas epoxi con nanocompuestos son muy extensas, incluyendo la industria aeroespacial, la automotriz, marina, en materiales de uso deportivo, materiales de construcción, estructuras, sistemas eléctricos y electrónicos (en especial en recubrimientos

de cables), dispositivos biomédicos, sistemas de gestión térmicos, pinturas y revestimientos, herramientas industriales, como adhesivos y muchas otras aplicaciones. Debido a su naturaleza las resinas epoxi están reemplazando a los materiales convencionales, por ejemplo, en la mayoría de los barcos la madera ha sido reemplazada por materiales epóxicos. [5]

2.5 Agentes de curado para Resinas Epóxicas

El proceso de curado es una reacción química en la que los grupos epóxidos en la resina epoxi reaccionan con un agente de curado para formar una red tridimensional altamente reticulada.

Los agentes de curado epóxicos promueven o controlan el curado de la resina, la cinética de curado y la Tg de las resinas epoxi dependen totalmente de la estructura molecular de los agentes de curado. Hay una gran variedad de agentes de curado disponibles para materiales epóxicos, dependiendo de la formulación química de los endurecedores se dividen principalmente en 4 categorías, que son: agentes de curado tipo amina, agentes de curado alcalinos, agente de curado anhídridos, y agentes de curado catalíticos de acuerdo a sus composiciones.

Las resinas epóxicas se pueden curar a temperaturas que oscilan entre 5 y 150°C. [3,5]

2.5.1 Agente de curado tipo amina

Los AC tipo amina son uno de los agentes más comunes que existen para resinas epóxicas, clasificándose en aminas alifáticas, aminas aromáticas o aminas cicloalifáticas. En la figura 8 se muestran las estructuras químicas de la 4,4'-diaminofenil metano (DDM) y de la 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS). En la figura 9 se muestra el mecanismo de reacción de curación de la amina y la resina epóxica. [3]

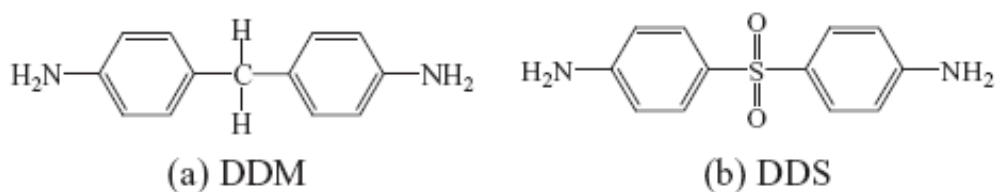


Figura 8. Estructura química del DDM y DDS

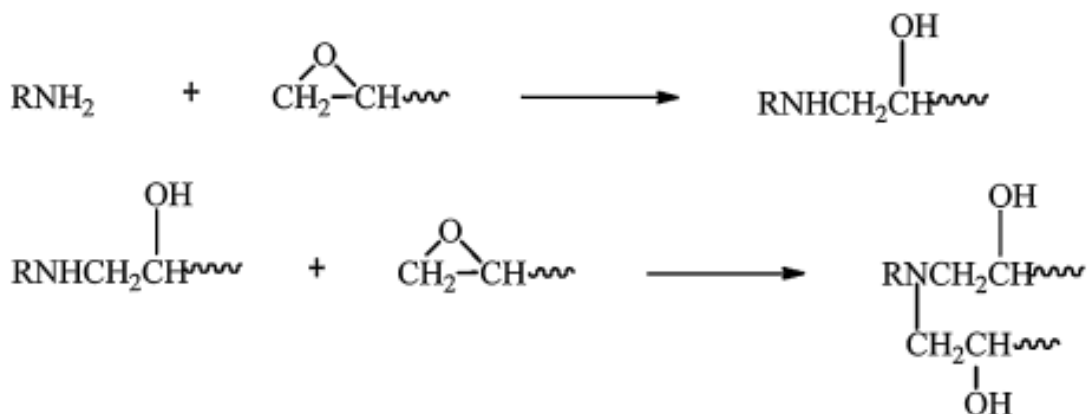


Figura 9. Mecanismo general de reacción entre agentes de curado tipo amina y resinas epóxicas. [3]

2.5.2 Agente de curado alcalino

Los agentes de curado alcalinos están divididos en imidazoles y aminas terciarias. Los imidazoles son usados principalmente como aceleradores de reacción de resinas epóxicas y otros agentes de curado, también pueden ser utilizados como único agente de curado.

Las aminas terciarias también son comúnmente utilizadas como aceleradores, pero generalmente se usan en conjunto con aminas, poliamidas, amidoaminas, mercaptanos, polisulfuros y anhídridos para acelerar la reacción epoxi-endurecedor, agregándole una larga vida útil frente a la temperatura [3]

2.5.3 Agentes de curado anhídrido

Los agentes de curado anhídridos tienen excelentes propiedades eléctricas, buena resistencia química y buenas propiedades físicas, teniendo una vida útil muy larga.

Cuando se utilizan estos tipos de agentes de curado se cataliza usualmente con amina, entre los más comunes se encuentran anhídrido ftálico (PA), 3,4,5,6-tetrahidroftálico anhídrido (3,4,5,6-THPA), anhídrido metil tetrahidroftálico (MTHPA), anhídrido hexahidroftálico (HHPA), metil anhídrido hexahidroftálico (MHHPA). En la figura 10 se muestran las estructuras del PA y del HHPA, en la figura 11 se muestra el mecanismo de reacción de curado del anhídrido y la resina epoxi en presencia de una amina terciaria como catalizador.

[3]

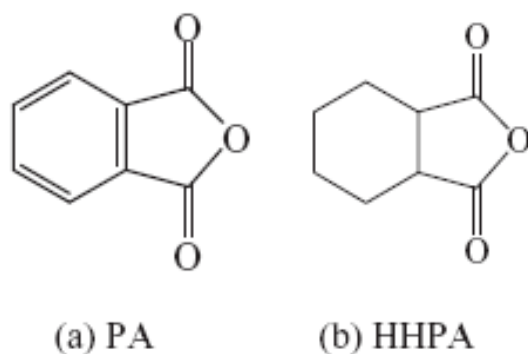


Figura 10. Estructura química del PA y HHPA.

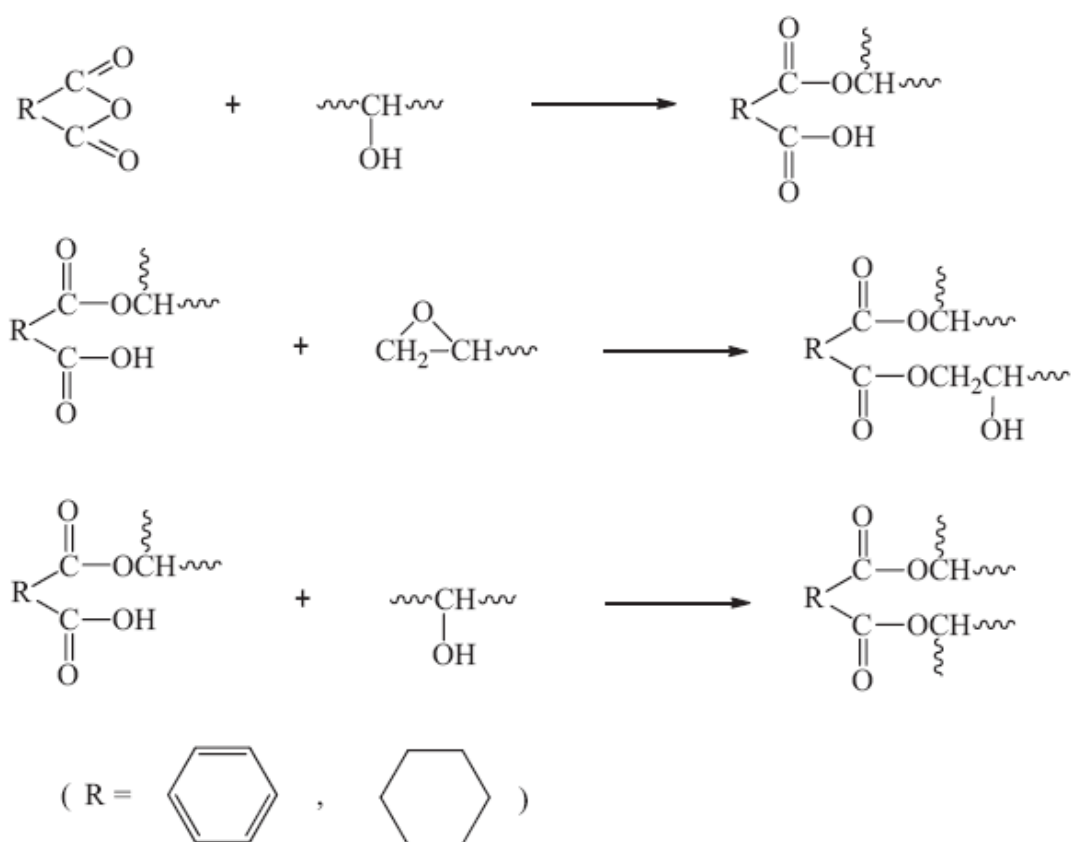


Figura 11. Mecanismo general de reacción entre agentes de curado tipo anhídrido y resina epoxi en presencia de una amina terciaria. [3]

2.5.4. Agentes de curado catalíticos

Los agentes de curado catalíticos son inertes en condiciones normales, tales como temperatura o iluminación interior, pero exhiben actividad con calentamiento o foto-irradiación. El curado procede por polimerización catiónica, iniciado con el agente de curado que aumenta la estabilidad de la resina epoxi.

Los agentes de curado catalíticos se pueden dividir en bencil sulfonio, bencilpiridinio, bencilamonio y sales de fosfonio. En la figura 12 se muestran las estructuras químicas del hexafluoroantimonato de N-bencilpirazinio (BPH) y hexafluoroantimonato de N-bencilquinoxalino. (BQH). [3]

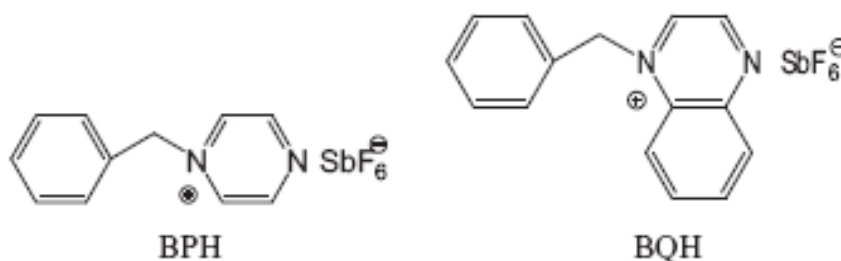


Figura 12. Estructuras químicas del BPH y BQH. [3]

2.6 Procesos de curado

2.6.1 Curado térmico

El proceso de curado térmico está basado en la resina epoxi y un endurecedor, estos agentes endurecedores tienen una gran influencia sobre las reacciones de entrecruzamiento que controlan los parámetros físicos y químicos.

Entre los agentes de curado más conocidos que actúan en los procesos térmicos se encuentran las aminas alifáticas o aromáticas, ácidos multifuncionales, ácidos de Lewis, isocianatos entre otros. Cada uno de estos agentes de entrecruzamiento induce simultáneamente a propiedades tanto positivas como negativas de los productos finales.

El uso de temperaturas altas y tiempos largos de curado, hacen de esta una técnica de preparación lenta. Teniendo algunas veces variación de la temperatura de calentamiento en los diferentes rangos de tiempo. [20]

2.6.2 Curado fotoquímico

En la actualidad los procesos de curado por UV son una alternativa confiable al proceso térmico convencional, por sus características particulares; transformación rápida del monómero del estado líquido al sólido sin el uso de solventes, haciéndolo un proceso amigable al medio ambiente. Por lo general el curado por UV se realiza a temperatura ambiente, permitiendo un ahorro de energía. Además, el uso de la fotopolimerización catiónica proporciona más ventajas sobre la fotopolimerización radical entre ellas la

inhibición de oxígeno y la reducción de contraerse después del curado. Entre algunas de ellas se encuentra la falta de inhibición del oxígeno, menor contracción, las buenas propiedades mecánicas que presentan los materiales después del curado y las buenas propiedades de adhesión a diversos sustratos.

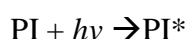
De hecho, la polimerización con curado UV de monómeros multifuncionales es uno de los métodos más eficientes para generar redes poliméricas tridimensionales. [10,17]

2.6.3 Fotopolimerización

La fotopolimerización es conocida como un proceso de polimerización en cadena, donde por medio de una radiación de luz UV se generan las especies reactivas.

Las reacciones de polimerización fotoinducida con luz ultravioleta o visible, son caracterizadas por su alta velocidad de desarrollo, obteniendo polímeros altamente entrecruzados, en un tiempo muy corto. El proceso fotoquímico es aplicado únicamente en la etapa de iniciación, al incidir la fuente de luz sobre la formulación actuando sobre los fotoiniciadores que se encuentran presentes en el sistema, ocurriendo interacciones intramoleculares, o intermoleculares iniciando el proceso de crecimiento de cadena.

En general a formación de radicales libres es el resultado de la absorción de la luz por la molécula fotoiniciada, permitiendo que este pase a un estado mayor de energía (PI*):



La especie excitada (PI*) sufre un rompimiento homolítico, formando radicales libres capaces de iniciar la polimerización del monómero.



El centro activo puede ser un radical, un catión, o muy raramente un anión, la especie activa generada es realmente el verdadero iniciador, que comienza la polimerización de un monómero reactivo, generalmente por la adición en un enlace múltiple o la apertura de un anillo. La única diferencia entre la fotopolimerización y una polimerización radicalica, catiónica o aniónica, es que las especies activas son formadas por radiación ultravioleta.

En general, una formulación fotopolimerizable contiene tres componentes claves:

1. Un *fotoiniciador*, que absorbe la luz y genera la especie activa
2. Un *monómero reactivo*, o una mezcla de este con un *oligómero reactivo* que da lugar a una polimerización de reticulación.
3. Un *diluyente reactivo*, cuya función es ajustar la viscosidad de la mezcla a un nivel aceptable para la aplicación del sustrato, participando también en la reacción de polimerización

El empleo de la fuente de luz sobre el área a polimerizar permite un control temporal y espacial (dirigido en regiones específicas) del proceso, siendo ésta una ventaja sobre la polimerización térmica convencional. Las velocidades altas de fotopolimerización son controladas por una combinación de factores como el tipo de radicales generados, intensidad de luz, y la temperatura del medio de reacción.

La fotopolimerización típica a nivel industrial es llevada a cabo en ausencia de solventes, por lo que ha sido considerado como un método de polimerización económica y limpia ya que no genera sustancias orgánicas volátiles al medio ambiente. [19,24]

2.6.3.1 Limitaciones de la fotopolimerización

Este proceso muestra una baja penetrabilidad de la energía (fuente de luz), a través del espesor del material a polimerizar, lo que permite que la fotopolimerización sea aplicada únicamente en el tratamiento de superficies o en películas delgadas, principalmente en la industria de la impresión o de los recubrimientos.

Otra de las limitaciones es el uso del BADGE (diglicidil éter de bisfenol A) con iniciadores catalíticos activados por UV, ya que la composición de estos materiales tiene una baja y limitada resistencia a los rayos de luz UV produciendo coloraciones amarillentas o tizadas y es por eso que se utilizan otro tipo de resinas epoxi como son las EEC: 3,4-Epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexanecarboxilato ya que presentan una alta resistencia a la luz UV, transparencia o poco color, y además baja viscosidad, y toxicidad limitada. [19,21]

2.6.3.2 Fotopolimerización catiónica

El interés en la fotopolimerización catiónica ha avanzado rápidamente, como lo atestiguan la gran cantidad de trabajos científicos publicados con la implementación de aplicaciones industriales, una de las principales ventajas de los sistemas catiónicos es la ausencia de inhibición del aire, eliminando la necesidad de usar atmosfera inerte durante el curado, a su vez, la polimerización catiónica no termina, y continua por largo tiempo aun después de retirarle la luz (post-polimerización en la oscuridad), también presenta baja contracción, buenas propiedades mecánicas, y buena adhesión a diversos sustratos.

La polimerización catiónica fotoinducida se ha usado para llevar a cabo la polimerización de adición de carbocatiónica de monómero insaturados tales como vinil éteres, estireno, N-vinilcarbazol así como polimerizaciones de apertura de anillo de monómeros epoxi, éteres cíclicos, lactonas y acetales cíclicos, siendo el rango muy amplio de los monómeros polimerizables que pueden utilizarse. En la figura 13 se muestra el esquema de los monómeros catiónicamente fotocurables.

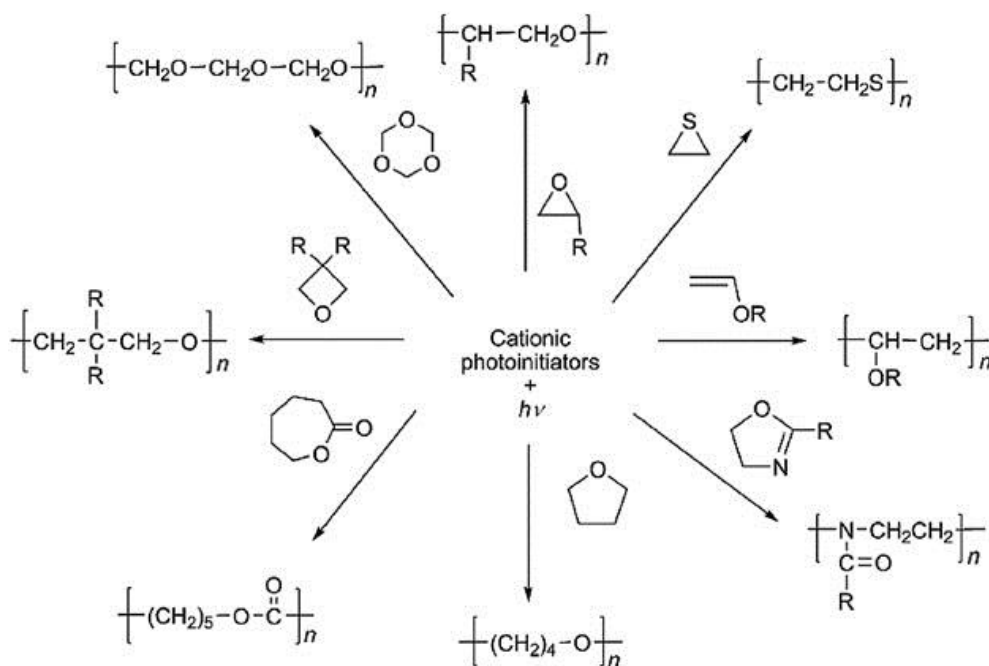


Figura 13. Monómeros catiónicamente fotocurables.

Los monómeros epóxicos son uno de los sistemas más ampliamente utilizados, que se hacen reaccionar con aminas, anhídridos o tioles con la finalidad de obtener resinas con aplicaciones específicas, recubrimientos, adhesivos, y resinas de encapsulados.

Este sistema de fotopolimerización fotoinducida está basado principalmente en los epóxidos cicloalifáticos, éteres vinílicos y algunos heterociclos como derivados de tetrahidrofurano y oxetanos estos compuestos generalmente poseen bajo encogimiento durante el curado, baja viscosidad y volatilidad, buenas propiedades reológicas y baja toxicidad. [19,24]

2.6.3.3 Polimerización catiónica de apertura de anillo con monómeros epóxido

El uso de monómeros epóxidos bifuncionales o multifuncionales como materiales de partida produce con facilidad la reticulación de la red polimérica. Los epóxidos cicloalifáticos han alcanzado una importancia comercial debido a su mayor reactividad en la fotopolimerización catiónica, también debido a su excelente adhesión, su buena resistencia química, y las buenas propiedades mecánicas de los polímeros resultantes, los monómeros que contienen anillos de epoxiciclohexano muestran buenas velocidades de polimerización más altas que otros tipos de grupos funcionales epóxidos tales como los alquil glicil éteres.

2.7 Definición de Grafeno

El grafeno fue descubierto en el 2004 y ha demostrado ser uno de los materiales más rígidos y fuertes disponibles en el mercado, El grafeno en forma de monocapa de átomos de carbono con una forma parecida a la de un panal bidimensional en la que los átomos de carbono están acomodados en un patrón hexagonal, teniendo una distancia interatómica carbono-carbono de 1.42Å presentando una interacción covalente unida por electrones con hibridación sp^2 siendo este un material de mucho interés en los últimos años.

Las láminas de grafeno (Graphene nanoplatelets por sus siglas en ingles GNP) presentan una alta superficie específica, formando grandes aglomerados que son irreversibles para recuperar la configuración del grafeno siendo de gran importancia la funcionalización para evitar así el aglomerado.

La caracterización del grafeno puede llevarse a cabo por medio de microscopia electrónica de transmisión (TEM), Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), difracción de rayos-X (XRD) utilizado para determinar el interespaciado de las nanoestructuras, el uso de la técnica de espectroscopia RAMAN es una herramienta poderosa para el estudio del grafeno. [9,11,12]

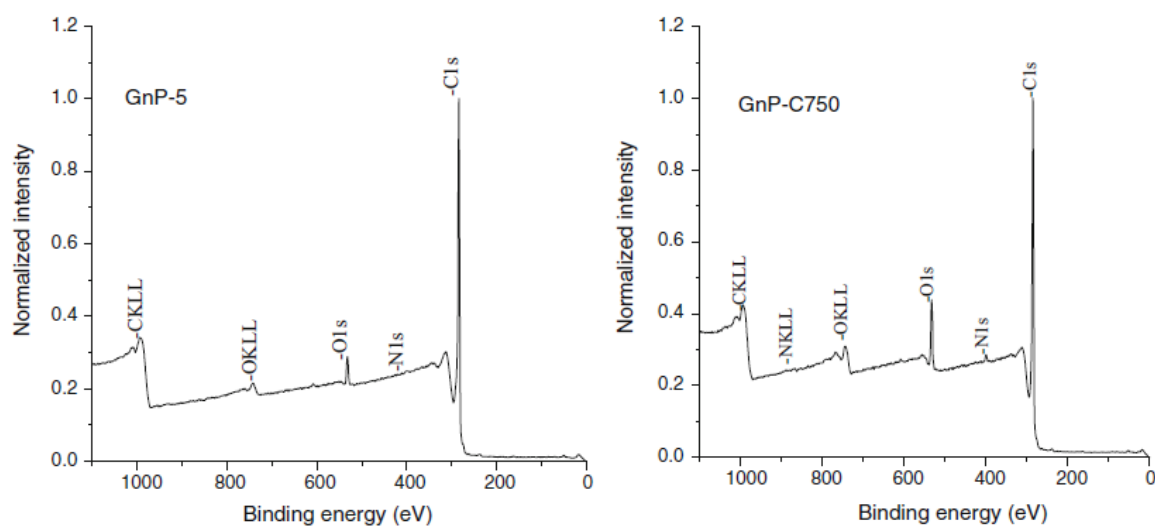
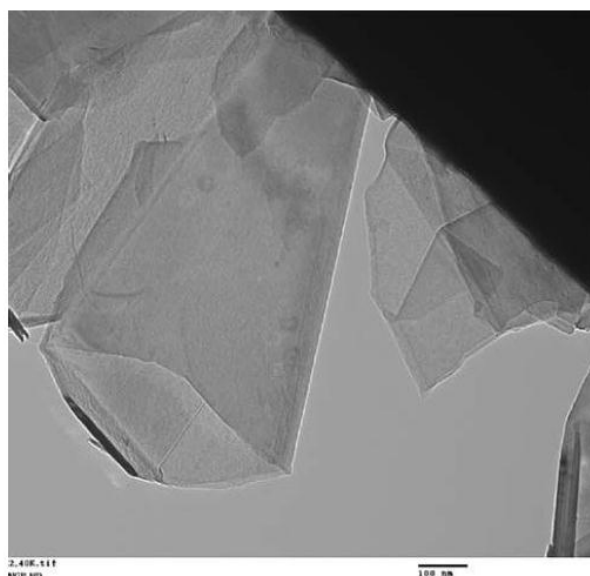


Figura 14. a) Imagen obtenida de TEM de unas láminas de grafeno, b) Espectros de XPS para muestras de Grafeno: GnP-5 (diámetro de 5 μm) y GnP-C750 (diámetro interno de 1 μm).[12]

Element (atomic %)	C (%)	O (%)	N (%)	O/C (%)
GnP-5	95.82	4.01	0.17	0.0418
GnP-C750	89.48	8.79	1.73	0.0982

Tabla 1. Composición atómica en base al análisis de XPS para GnP-5 y GnP-C750. [12]

2.8 Propiedades del Grafeno: Ventajas y desventajas

El grafeno ha atraído mucho la atención para su uso como revestimiento ultrafino por su propiedad anticorrosión, ya que tiene como característica extraordinarias propiedades como alta resistencia química, hidrofobicidad, impermeabilidad al agua, oxígeno, algunos experimentos indican que el grafeno exhibe un alto módulo de Young con 1 TPa y una alta resistencia con valores cercanos a 130 GPa, su conductividad térmica es de $5000\text{Wm}^{-1}/\text{K}^{-1}$ además de sus excelentes propiedades mecánicas, haciendo que el grafeno sea un refuerzo potencial en materiales nanocompuestos ya sea por sus propiedades o por su costo.

El grafeno presenta aplicaciones funcionales como material ligero y efectividad para resistir la permeación de gases. Pero puede formar compuestos oxidados en presencia de oxígeno atómico (AO) [8,11,12,14]

2.9 Preparación de nanocompuestos de GNP

Existen tres métodos para la preparación de nanocompuestos poliméricos a partir de GNP's el primero se trata de la inclusión de un monómero entre las nanolaminas de grafeno, una vez producida la exfoliación, tiene lugar la polimerización *in-situ*. La polimerización se inicia mediante calor, radiación, o un iniciador. Como ejemplo tenemos la polimerización del estireno con peróxido de benzoilo, para dar un compuesto PS(Poliestireno)-Grafeno con buenas propiedades eléctricas. El segundo método exige la disolución del polímero en una solución en la que se encuentra disperso el grafeno. El polímero disuelto se fija por adsorción sobre las hojas de grafeno y cuando el disolvente se evapora las cadenas del polímero se autoasocian, intercalando las cadenas del polímero para formar una nanoestructura multicapa. Se debe destacar que para este método se requiere una agitación intensa para conseguir que las cadenas del polímero se intercalen entre las láminas de grafeno formando un excelente nanocompuesto polimérico. El tercer método de mezcla de grafeno y matriz polimérica es en fundido, el polímero debe fundirse entre los espacios interlaminares del grafeno, dando lugar a un nanocompuesto de intercalación, teniendo como ventaja que no se utiliza disolvente y por lo tanto el costo es menor, este método se puede llevar a cabo en una mezcladora o por extrusión.

Quizás los sistemas para compuestos polímero-grafeno más estudiados son los que emplean poliestireno, pero también se han estudiado otros nanocompuestos a partir de matrices como poliamida-6, PP (polipropileno), poliarileno disulfuro y resinas epoxi. [9]

2.10 Aplicaciones del Grafeno

En los últimos años el uso del grafeno se ha vuelto muy interesante y ha despertado gran interés en la ciencia de los plásticos, ya que al dispersarse en la matriz del polímero mejora significativamente las propiedades de dicha matriz incluso pueden proporcionar nuevas características mejorando el rendimiento del polímero que está siendo incrustado. Esto se debe a la combinación de grandes áreas superficiales, peculiares en el grafeno, y a su excelente adhesión a la matriz de relleno.

El grafeno tiene una alta resistencia y alta rigidez, y cuando se combina con polímeros las propiedades funcionales son prometedoras, como la buena conductividad térmica, por lo tanto, el grafeno es un material multifuncional y un reforzamiento altamente potencial y efectivo, [6,7,13]

2.11 Conductividad térmica en polímeros

La conductividad térmica (TC) de los polímeros (representada por la letra k) se obtiene de la siguiente ecuación:

$$k = \frac{Cp * ul}{3}$$

Donde:

k : conductividad térmica

Cp : es la capacidad calorífica por unidad de volumen

u : es la velocidad del fotón

l : Trayectoria libre media del fotón

Para la mayoría de los polímeros l es un valor pequeño debido a la dispersión con otros fotones, los defectos y los límites de grano, por lo tanto, la mayoría de los polímeros tienen TC muy bajo en rangos de 0.1-0.5 W/(mK) que resulta no ser suficiente para aplicaciones con alta conducción de calor, sin embargo, si se consideran las propiedades de los polímeros


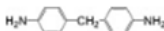



antes mencionadas se utilizan otros materiales termoconductores para la obtención de nanocompuestos y amplia aplicación.

El uso de rellenos conductores de calor como es el óxido de aluminio, el nitruro de aluminio o silicio, el diamante, algunas partículas metálicas, nanotubos de carbono y el grafeno son utilizados para aumentar la conductividad térmica. El grafeno, los nanotubos de carbono, el grafito y las partículas de metales son utilizados en aplicaciones donde no se requiere aislamiento térmico.

Son múltiples los factores que afectan el TC de los compuestos con polímeros como lo son: el tipo de relleno, la cantidad de carga, el tamaño del relleno, la forma del relleno, la morfología, la orientación, la cristalinidad del polímero y la interacción entre la matriz y el relleno. [15]

2.11.1 Uso de polímeros termoestables

El uso de polímeros termoestables ha sido de gran importancia por su buena capacidad de moldeo, su alta resistencia térmica, y su alto aislamiento térmico, como la resina epoxi que tiene una estructura amorfa y una baja conductividad térmica en un rango de 0.17 a 0.21 W/(m/K). El TC de la matriz tiene un gran efecto en la TC del compuesto final, incluso un pequeño cambio en la TC de la matriz podría significar un gran cambio en la TC del compuesto final, los termoestables no líquidos como el DGEBA solo pueden formar una morfología amorfa isotrópica por lo que su TC será muy pequeña (0.19-0.20 W/(mK)). En la tabla 2 se muestran algunas TC de polímeros termoestables así como el efecto que provocan algunos agentes endurecedores. [15]

Resina	Monómero	Endurecedor	Conductividad termica W/(mk)
Diglicidil éter de bisfenol A. DGEBA			0.19
			0.20
			0.20
Bisfenol A cianato éster BACE		-	0.29
		-	

Diglicidil éter de tetrametil bifenilo DGETMBP			0.26
			0.26
Dianhidruo de benceno-1,2,4,5-tetracarboxílico. PDMA			0.15-0.17
			0.44-0.45
			0.44-0.46
Diglicidil éter de bisfenol propileno. DGEBP			0.3
			0.43-0.44
Diglicidil éter de 4-((4-hidroxi-bencilideno) amino) fenol DGEHAP			0.33
Diglicidil éter de tereftalidin-bis-(4-amino-3-metilfenol) DGETAM			0.38

Tabla 2. Conductividades térmicas de polímeros termoestables. [15]

2.11.2 Uso de rellenos conductores

El uso de rellenos térmicamente conductores en la matriz polimérica aumenta considerablemente la TC del compuesto final, en general los rellenos con mecanismo de transferencia de calor puramente fotónico presentan una TC menor, por ejemplo, el BN (Nitruro de Boro), o el AlN (Nitruro de aluminio) solo alcanzan una TC de 100-300 W/(Mk). Al contrario de los rellenos que tiene electrones libres son mucho más eficientes en la transferencia de calor, en comparación con los antes mencionados, ya que los electrones son más resistentes a la dispersión y se mueven a velocidades más altas. Es por eso que los rellenos metálicos y los basados en carbono presentan una TC mucho mayor por sus electrones libres. La tabla 3 presenta las conductividades térmicas de algunos rellenos conductores comúnmente usados. [15]

Rellenos	Categoría	TC W / (m K)	¿Conducto electrico?
Aluminio	Metal	234	Si
Cobre	Metal	386	Si
Plata	Metal	427	Si
Nanotubo de carbono (CNT)	Basado en carbono	1000- 4000	Si
Fibra de carbon	Basado en carbono	300-1000	Si
Grafeno	Basado en carbono	2000- 6000	Si
Grafito	Basado en carbono	100-400	Si
nitruro de β -silicio (β -Si $_3$ N $_4$)	Cerámica	103-200	No
Nitruro de boro hexagonal (h-BN)	Cerámica	185-300	No
Nitruro de aluminio (AlN)	Cerámica	100-300	No
Diamante	Cerámica	1000	No
β -carburo de silicio (β - SiC)	Cerámica	120	No
α -alúmina (α -Al $_2$ O $_3$)	Cerámica	30	No
Óxido de berilio (BeO)	Cerámica	270	No

Tabla 3. Propiedades eléctricas de los rellenos conductores térmicos más empleados

2.11.3 Rellenos basados en carbono

Los materiales basados en carbono como lo son el grafito, el grafeno, los nanotubos de carbono, o la fibra de carbono han sido estudiados ampliamente para su uso como rellenos termoconductores debido a su alta TC. Ya que con una pequeña cantidad de estos rellenos se aumenta significativamente la TC de los compuestos finales. Otra ventaja de estos materiales es su peso sumamente ligero en comparación con los rellenos metálicos o cerámicos.

Las fibras de carbono o los nanotubos de carbono (CNT) son rellenos unidimensionales y presentan una TC alta en cualquiera de sus direcciones.

Recientemente se descubrió que el grafeno presenta una TC extremadamente alta, que incluso excede la de los CNT, siendo aplicada en la ingeniería térmica, el problema se suscita en la incorporación del grafeno en las matrices ya que cuenta con una gran superficie dimensional, así como su alto costo, limitando sus aplicaciones. El grafeno presenta una conductividad térmica de 3000-5000 W/mK. [15]

2.11.4 Desventajas del uso de compuestos poliméricos conductores de calor

Para logra una TC alta se requiere el uso de una cantidad significativa de rellenos en la matriz, pero esto ocasiona que el compuesto final presente propiedades de fragilidad, dificultad de procesamiento, el costo de los rellenos suele ser costoso haciendo que el compuesto final tenga un costo elevado. Los polímeros termoestables líquidos cristalinos son costosos, presentado un punto de fusión alto dificultando su procesabilidad.

El control de la orientación podrá ayudar para aumentar la TC del compuesto final, pero estas técnicas aún no han sido desarrolladas. [15,16]

3. JUSTIFICACIÓN

Se pretende analizar tipos de resina epóxica empleada en los estudios reportados en la literatura, agente endurecedor, cantidad de grafeno incorporada, forma de homogenización del material grafénico adicionado, además del método de fotopolimerización utilizado, la caracterización apropiada para este tipo de materiales compuestos, así como la evaluación de los efectos producidos sobre las propiedades del material obtenido. Proponiendo formulaciones y condiciones de proceso para generar un material epoxico dopado con grafeno, Dicho análisis nos permitirá tomar los mejores resultados en torno al tema de interés y tomar como punto de referencia los datos obtenidos para ser aplicados en la elaboración de un material epoxico grafénico aún no reportado en la literatura. Los resultados del presente estudio serán de gran valor ya que se pretende sugerir una metodología completa que pueda tener aplicación inmediata para la evaluación de nuevos materiales epoxi-grafeno curados en el laboratorio de síntesis de polímeros dentro de proyecto: “Desarrollo de nuevos materiales híbridos poliméricos mediante fotopolimerización Tiol-ene empleando un sistema epoxi-amina”, proyecto CONACYT. La información emitida de este trabajo permitirá evaluar la tendencia de la investigación que nos dará información detallada importante para la preparación de nuevos de materiales epóxicos.

4. REVISIÓN BIBLIOGRAFICA

4.1 Materiales compuestos basados en sistemas resina epoxi-grafeno

Muy recientemente los nanocompuestos de polímero-Grafeno han atraído una gran atención, ya que al usar una pequeña cantidad de carga de grafeno se potencializa, se iguala y en ocasiones se superan los rendimientos que se obtienen al usar grandes cantidades de los rellenos tradicionales, la mayoría de los trabajos se enfatizan principalmente en mejorar las propiedades mecánicas o eléctricas de los polímeros mediante la adición de los rellenos de grafeno.

Los nanocompuestos poliméricos son materiales caracterizados por una dispersión homogénea de sus partículas en dimensiones nanométricas dentro de la matriz polimérica, uno de los trabajos pioneros en la preparación de nanocompuestos poliméricos fue llevado a cabo en un sistema polímero-arcilla donde el polímero se intercalaba en los estratos de los silicatos, teniendo una gran aceptación por las excelentes propiedades mecánicas y térmicas en respecto al polímero puro, utilizando otras nanopartículas para la obtención de nanocompuestos poliméricos como son las nanocerámicas, nanopartículas metálicas, y materiales carbonosos. [9,14]

El rendimiento de los materiales de Grafeno-epoxi es mejorado significativamente si se logra una dispersión uniforme de los nanoláminas de carbono en la matriz provocando una fuerte unión interfacial entre la matriz y el relleno, así como una dispersión homogénea del relleno siendo fundamental para el uso del material.

Sin embargo, los nanomateriales de carbono por lo general tienden a reagruparse y acumularse debido a sus fuertes enlaces intermoleculares de Van der Waals o su área superficial alta es lo que restringe sus aplicaciones en nanocompuestos con polímeros. Para evitar este comportamiento se han aplicado técnicas como lo son el ultrasonido, la mezcla por cizallamiento alto, el uso de surfactantes, tratamientos químicos con ácidos débiles y funcionalizaciones. Donde varios investigadores han revisado las estrategias más efectivas para mejorar la interacción de los nanomateriales de carbono con la matriz polimérica. Es importante considerar el efecto de la dispersión del grafeno en la matriz polimérica, ya que las propiedades mecánicas de los nanocompuestos serán modificadas; un grafeno altamente

disperso muestra una mayor resistencia a la fractura que aquellos con grafeno no dispersado. [1,11]

Los nanocompuestos de Grafeno-epoxi pueden lograr una alta conductividad térmica y eléctrica, una alta resistencia térmica e hidrotérmica, aumentado su hidrofobicidad y la absorción de microondas, disminuye su permeación de gases. Aunado a esto, el bajo costo que tiene el uso de nanoláminas de grafeno en comparación con el uso de los nanotubos de carbono, en cuanto a las propiedades de los compuestos con matriz epoxi se tiene bien estudiado que en el proceso de curado se definen las propiedades de dicho material, es por lo tanto, interesante explorar la influencia que las GNP pueden causar en el curado de las dispersiones de grafeno-epoxi y la influencia de diferentes metodologías de curado en las propiedades de los nanocompuestos con GNP-epoxi, otro factor importante que deberá considerarse es el curado por UV, ya que en trabajos anteriores se demostró mejoras en las propiedades de conductividad eléctrica de una resina epoxi que contiene grafeno como relleno conductor curado en UV. Demostrándose un aumento significativo de la conductividad eléctrica y permeabilidad eléctrica en presencia de hojas de grafeno funcionalizado. Sin embargo, cuando la resina epoxi fue mezclada con nanoláminas de grafeno el aumento de las dos propiedades antes mencionadas fue mucho menor en comparación con las hojas de grafeno funcionalizadas. [6,10].

Para conseguir dispersiones estables de grafeno y optimizar la microestructura de los nanocompuestos es necesaria la funcionalización de grafeno con polímeros. La formulación de compuestos con grafeno y resina epóxica ha sido de gran interés para el revestimiento anticorrosión de materiales, ya que la corrosión y el deterioro de los materiales es un fenómeno común que provoca pérdidas enormes anualmente. Resultando ser un problema el uso de recubrimientos con grafeno-epoxi ya que el grafeno fácilmente se agrupa, y es poco compatible con la resina epoxi, es por eso que se sugiere el uso del método de ultrasonificación en conjunto con el CO₂ supercrítico siendo esta técnica un método eficaz para preparar grafeno y resina epóxica en una reacción de amidación sin catalizador. Hay que destacar que se requiere una agitación intensa (ultrasonido) para conseguir que las cadenas del polímero se intercalen entre las distintas láminas del grafeno, y den lugar a un buen nanomaterial.

La dispersión de las nanopartículas es el paso principal en la fabricación de nanocompuestos con grafeno, debido a su pequeño tamaño de partícula, las nanopartículas de grafeno poseen una gran superficie de interacción acumulándose y formando aglomerados afectando así las propiedades de los materiales. Es por eso que se requieren técnicas de dispersión para reducir estas afectaciones y obtener una solución homogénea.

Se utilizan tres técnicas principales de dispersión para GNP con resina epoxi: 1) Sonificación, 2) Mezcla de cizalla, 3) Laminación en tres rodillos.



Figura 15. Principales técnicas de dispersión para GNP en resina epoxi, de izquierda a derecha: Sonificador, Mezclador de cizalla, Laminación en tres rodillos

La sonificación utiliza las energías de compresión y descompresión para romper las interacciones de Van Der Waals entre las nanoláminas de grafeno, reduciendo los aglomerados, sin embargo, la sonificación puede producir algunos defectos en las nanopartículas afectando las propiedades finales del nanomaterial, a esto se le agrega que la sonificación no puede ser utilizada a un tiempo mayor de 30 min. Los parámetros variables con esta técnica son la forma de la sonda, la amplitud, el tiempo y la temperatura de sonificado.

El mezclador por cizallamiento utiliza las fuerzas de corte inducidas por la rotación de la hélice rompiendo los aglomerados y obteniendo una mezcla homogénea, las desventajas de esta técnica es la incorporación de gases dentro de la resina, dificultando su desgasificación durante el proceso, los parámetros variables son el tiempo de rotación, la velocidad de rotación la geometría de la hélice y la temperatura de trabajo.

La técnica de laminación en tres rodillos, utiliza la fuerza de corte del material, el primer y último rodillo giran en la misma dirección y el rodillo central en dirección inversa. El tamaño del GNP será pequeño en relación con el espacio mínimo de los rodillos, previniendo la

aglomeración total del GNP y provocando una ligera orientación del aglomerado más grande.

A menudo se combinan dos técnicas de dispersión para obtener mejores resultados, sin embargo, en algunos casos se obtienen los mismos resultados utilizando una sola técnica de dispersión. [8,9,16]

Una alternativa mencionada por M. Martin-Gallego *et al* que funciona para mejorar la conductividad eléctrica en los composites de grafeno-epoxi curados con luz UV fue funcionalizar las hojas de grafeno con oro, dispersándose después en la resina epoxi curándose con luz UV. Donde el proceso de fotocurado se investigó y se caracterizaron las películas. [10]

4.2 Preparación de nanomateriales

4.2.1 Preparación de Nanomateriales epóxicos con diferentes rellenos de carbono con fotocurado catiónico.

Los autores Martin-Gallego M. y colaboradores (2012) mencionan en su trabajo que el proceso de curado UV se está convirtiendo en una alternativa confiable al proceso térmico debido a sus características particulares, como lo es la transformación rápida del monómero líquido a un sólido, por las propiedades fisicoquímicas adquiridas, que no se tiene la necesidad del uso de solventes, en su trabajo se estudia el efecto de varios rellenos de carbono en la reacción de curado de una resina epoxi fotocurable, evaluando el proceso en tiempo real. También se midieron parámetros como la geometría, la estructura, la composición química, la conductividad dieléctrica, la percolación y el efecto del refuerzo en los nanocompuestos de resina epoxi.

La resina epoxi curable por UV utilizada por los autores fue la Resina diepóxido bis-cicloalifático 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexil carbonato (CE) y el Hexafluoroantimonato de trifenilsulfonio ($\text{Ph}_3\text{S}^+\text{SbF}_6^-$) utilizado como fotoiniciador.

Se utilizaron nanotubos de carbono con paredes múltiples (MWCNT) teniendo un diámetro entre 40 – 60 nm y una longitud de aproximadamente 100mm. También fueron utilizadas hojas de grafeno funcionalizadas (FGS), óxido de grafito, grafeno, y grafito expandido (EG).

Los nanotubos de carbono se dispersaron directamente en la resina epoxi utilizando un ultraturrex a 30,000rpm durante 10 minutos, después la mezcla se colocó en un baño de ultrasonido durante 10 minutos más. El fotoiniciador se añadió justo antes de la irradiación UV en una proporción de 2% en peso con respecto a la resina, se vertió la resina en unas placas de vidrio y fueron curadas con luz UV. En la tabla 4 se muestra las proporciones en las que se prepararon los materiales.

La polimerización inducida por UV fue promovida por irradiación UV con una intensidad de luz en la superficie de la muestra de aproximadamente 55mW/cm² durante 15 minutos (7.5 minutos de cada lado de la muestra), mientras que solo se necesitaron 3 minutos para la resina pura. Se prepararon muestras para su análisis por DMTA y pruebas de dureza superficial.

	MWCNT	f-MWCNT	FGS	EG
wt.% content	0.1, 0.25, 0.5, 1	0.5, 1	0.5, 1, 1.5	1, 2.5, 5

Tabla 4. Proporciones con las que se prepararon los nanomateriales de diferentes rellenos de carbono. (f-MWCNT Nanotubos de carbono con paredes múltiples refluído con ácido sulfúrico/nítrico 3:1). [22]

4.2.1.1 Caracterización de nanomateriales

Se evaluó la influencia de diferentes rellenos de carbono en la reacción de fotopolimerización catiónica con resina epóxica mediante FTIR en tiempo real. RT-FTIR se analizó recubriendo unas películas de 25mm de espesor expuestas a los rayos UV con una intensidad de 35mW/cm² durante 3 minutos para inducir la polimerización haciéndose una evaluación *In-situ* del alcance de la reacción. La conversión del grupo epoxi fue siguiendo la banda de 750cm⁻¹ y por el pico del carbonilo en 1700cm⁻¹. También se evaluó los valores de contenido de gel de los revestimientos curados que se obtuvieron mediante la pérdida de peso después de 24 horas se sumergirse en cloroformo a temperatura ambiente, así como lo marca la ASTM-D-2765-84. La figura 16 muestra la evolución de los espectros con respecto al tiempo de irradiación obtenida para la resina pura. La disminución de la banda del grupo epoxi en 750cm⁻¹ tiene como función indicar el alcance de la reacción.

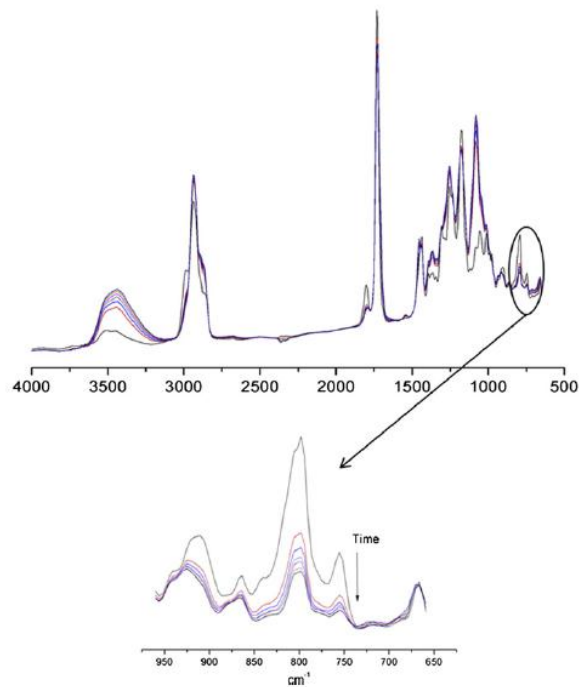


Figura 16. Espectros de FTIR con tiempo de irradiación para la resina epoxi pura sobre la totalidad de la región y en círculo la región entre 950 a 650 cm^{-1} . El tiempo de curado fue de 3 min. [22]

La figura 17 muestra las curvas de conversión de todas las muestras (1% en peso de relleno) calculadas a partir de la absorbancia normalizada del epoxi por la banda del carbonilo.

La información que se obtiene de estas graficas es que en etapas iniciales la reactividad de los grupos epoxi era muy alta, para la resina CE y después de 3 minutos de la irradiación la conversión final del epoxi era del 80% este fenómeno es ocasionado por el aumento de la Tg en el sistema, debido a la formación de la red polimérica reticulada que dificulta la movilidad de los grupos activos.

Se puede observar que los rellenos de carbono disminuyeron la velocidad de polimerización al igual que la conversión final. Los resultados sugieren que las láminas de grafito en la resina epoxi y el EG condujeron a mayores velocidades de reacción y se obtuvo una conversión final del 71% mientras que los rellenos de escala nanométrica FGS, y MWCNT tuvieron una mayor absorción de la luz ultravioleta que conduce a un mayor blindaje teniendo una conversión del 50-60%.

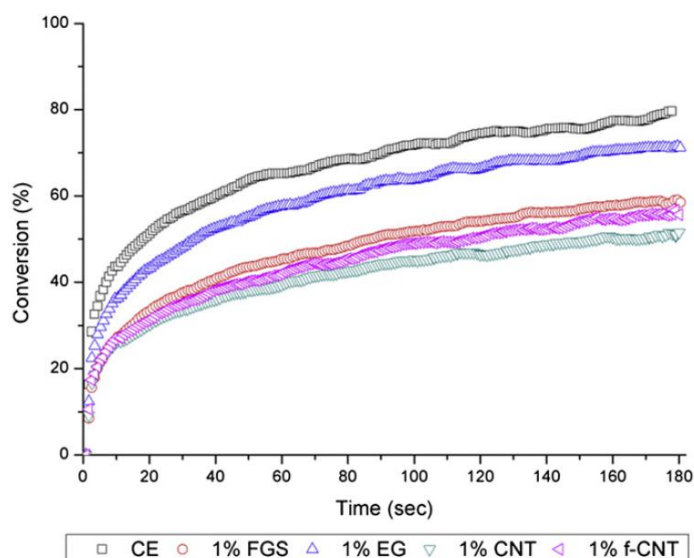


Figura 17. Curvas de conversión de FTIR para la resina pura y sus nanocompuestos al 1% en peso de contenido de nanocarga. [22]

La desaceleración observada en la conversión del grupo epoxi se debió a la adición de un relleno altamente absorbente de la luz que reduce la generación de especies reactivas al comienzo de la reacción fotoinducida, por lo tanto, la competencia de absorción de luz entre el nanorelleno y el fotoiniciador condujo a un poco efectivo proceso de curado UV.

La espectroscopia dieléctrica de banda ancha se realizó en un analizador dieléctrico de alta resolución utilizando dos electrodos chapados en oro, el rango de frecuencia fue de 10^1 a 10^7 Hz a temperatura ambiente.

Las propiedades dieléctricas de los nanocompuestos epoxi curados con diferentes contenidos de carga se muestran en la imagen 18, la conductividad eléctrica y la permitividad dieléctrica se incrementó significativamente por la adición de los rellenos de carbono, siendo la geometría del relleno una característica importante en la información obtenida. La conductividad con un solo pequeño aumento en porcentaje de peso (0.1%) de carga no funcionalizada se convirtió en un dato independiente durante todo el rango de estudio, mientras que la permitividad dieléctrica tuvo un comportamiento opuesto, pasando de ser independiente a la frecuencia para revelar una pendiente negativa cuando la concentración estuvo por arriba del umbral de percolación debido a los efectos de polarización entre los aglomerados dentro del sistema percolado.

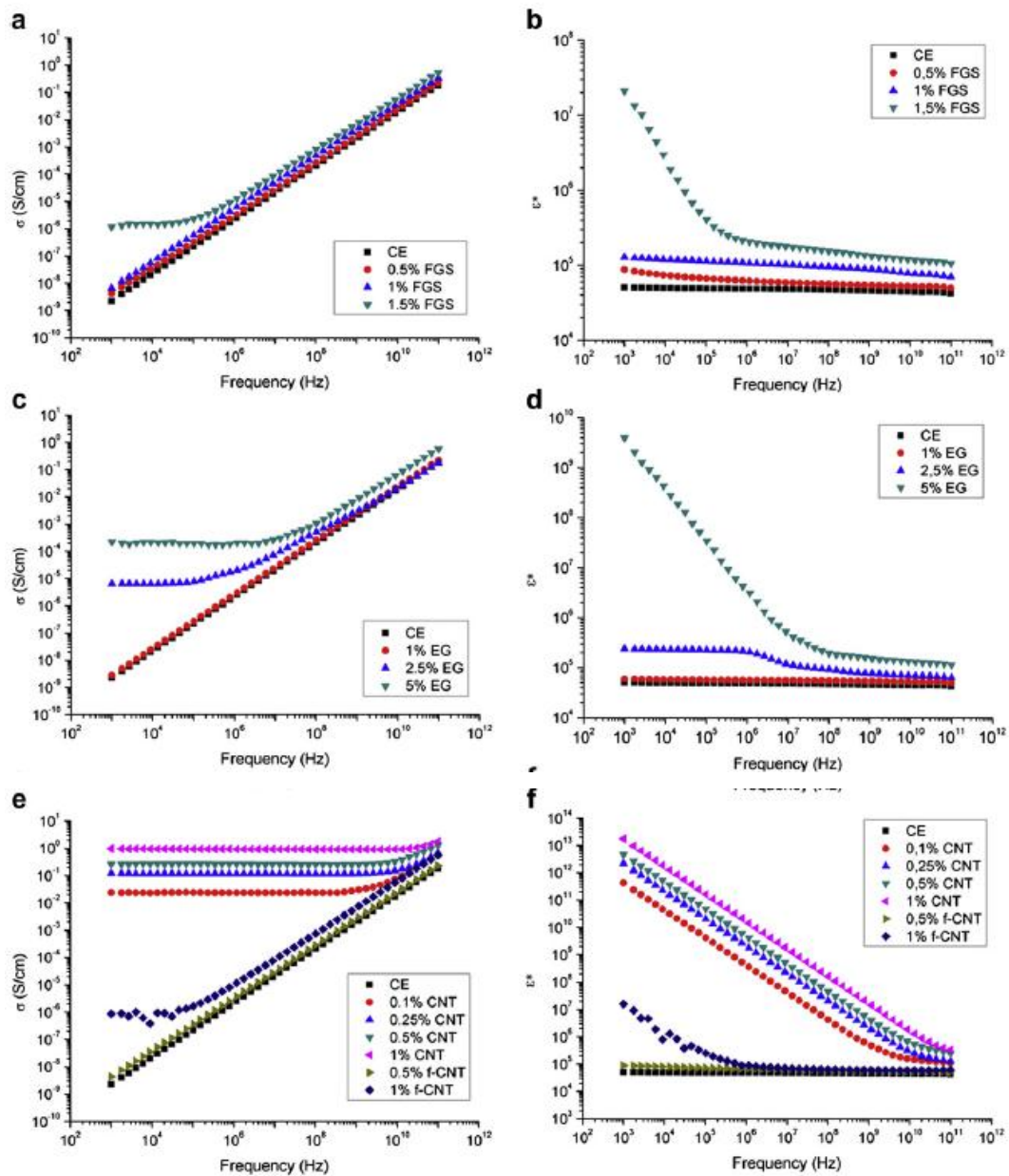


Figura 18. Conductividad y permitividad versus frecuencia para todos los rellenos en diferentes fracciones de carga. [22]

El análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) se utilizó para estudiar los estados de morfología y dispersión de las muestras crio-fracturadas, la dispersión del FGS se llevaron a cabo en el TEM con voltaje de aceleración de 80 kV; las muestras ultradelgadas con 1% en peso de FGS se prepararon mediante ultramicrotomía criogénica a -140°C . Se analizaron las dispersiones de diferentes nanorellenos en la resina epóxica mediante las técnicas de SEM y TEM en los materiales ya curados, con el fin de obtener información de su morfología y si esta se relacionaba a sus propiedades eléctricas.

En la figura 19 la imagen a y b muestra los aumentos de diferentes nanocompuestos con una carga de 1.5% en peso de FGS, mostrando una distribución aleatoria y homogénea de la lámina de grafeno. La figura 20 contiene dos imágenes de SEM de nanocompuestos con fractura superficial a 5% en peso de EG donde es importante notar la escala del relleno, también se observan agregados de varias micras dispersas en el polímero de la matriz, con la presencia de estos aglomerados micrométricos provoca que la formulación absorba menos luz UV que los otros rellenos afectando la conductividad eléctrica.

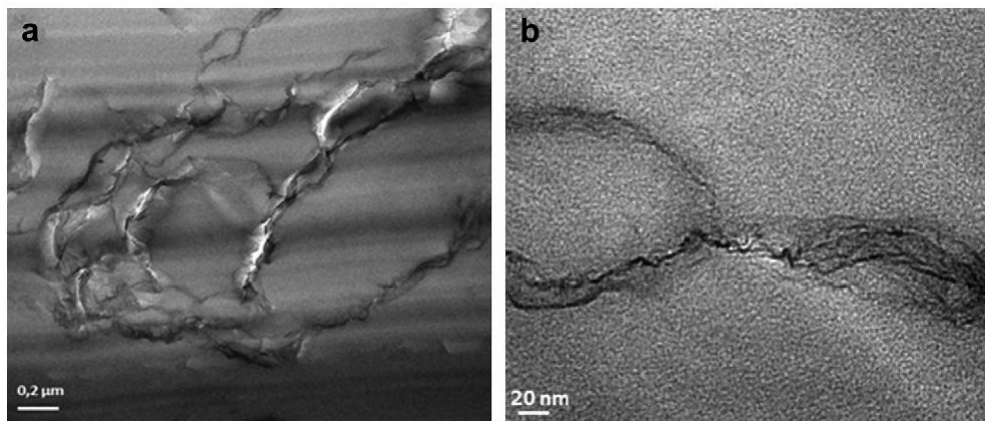


Figura 19. Imágenes TEM del nanocompuesto FGS al 1,5% en peso. [22]

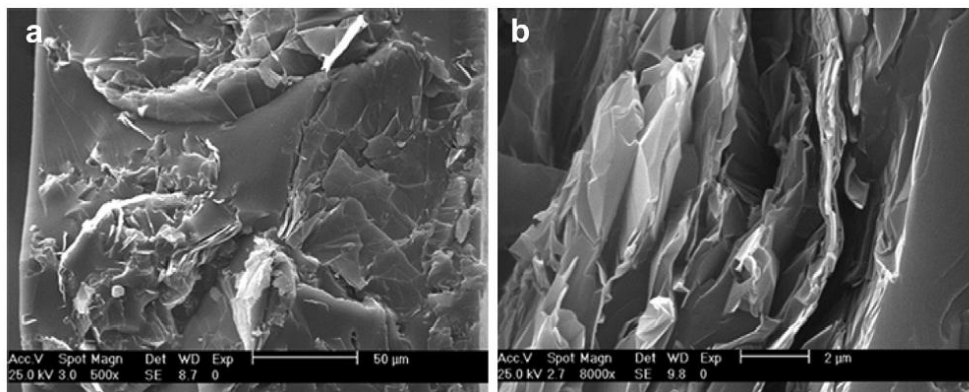


Figura 20. Imágenes SEM de la superficie de fractura del nanocompuesto EG al 5% en peso. [22]

La imagen 21 de SEM corresponde al análisis de la superficie Crio-Fracturada del 1% en peso de los nanocompuestos de MWCNT y *f*-MWCNT en ambos casos los nanotubos estaban bien dispersos sin formación de aglomerados.

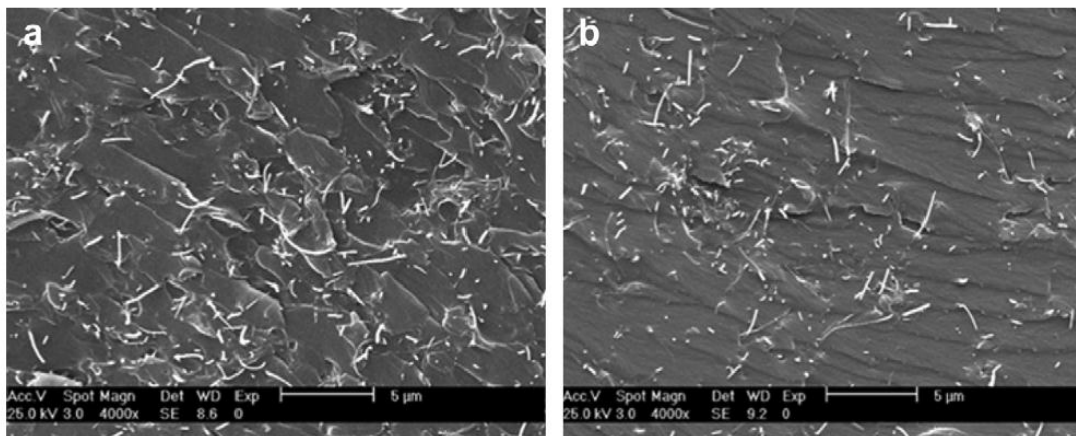


Figura 21. Imágenes del SEM para nanocompuestos al 1% en peso de a) MWCNT y b) *f*-MWCNT [22]

El análisis mecánico dinámico se realizó con un Mettler Toledo a una frecuencia de 1Hz en configuración de tracción. El factor de pérdida $\text{Tan}\Delta$ y el módulo almacenamiento ϵ' se midieron a partir de temperatura ambiente hasta 250°C. La figura 22 muestra las curvas obtenidas en función de la temperatura para los diferentes materiales preparados, como se es posible ver los materiales con rellenos mostraron valores más altos de T_g en comparación de la matriz polimérica epoxi pura.

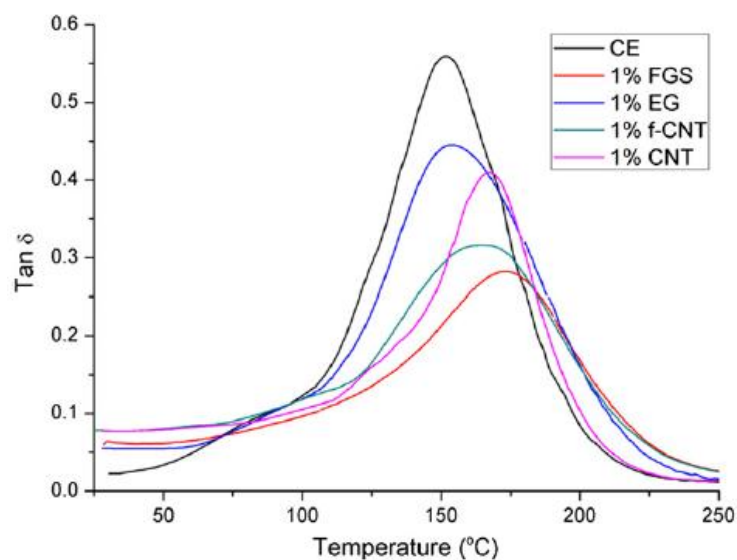


Figura 22. Curvas de $\text{Tan}\Delta$ obtenidas por el análisis de DMTA para los diferentes nanomateriales a 1% de fracción de carga. [22]

Los resultados de DMTA muestran que las propiedades mecánico-dinámicas fueron afectadas por los rellenos de carbono, esto pudiendo ser provocado por la rigidez de los rellenos de carbono que dificultan la movilidad de la cadena polimérica, conduciendo a una disminución de la $Tan\Delta$ y el desplazamiento de la T_g a temperaturas más altas.

En la figura 23 se muestran las curvas del módulo de almacenamiento ϵ' donde podemos observar que el nanocompuesto con 1% de FGS muestra que su desplazamiento es a temperaturas más altas, donde los autores confirmaron que este relleno tiene una interfaz más grande en comparación con los otros rellenos, el FGS se comportó mejor que los MWCNT y *f*-MWCNT debido a una mejor adhesión de la matriz con las láminas de grafeno, por el efecto de la unión covalente entre la carga y las cadenas del polímero.

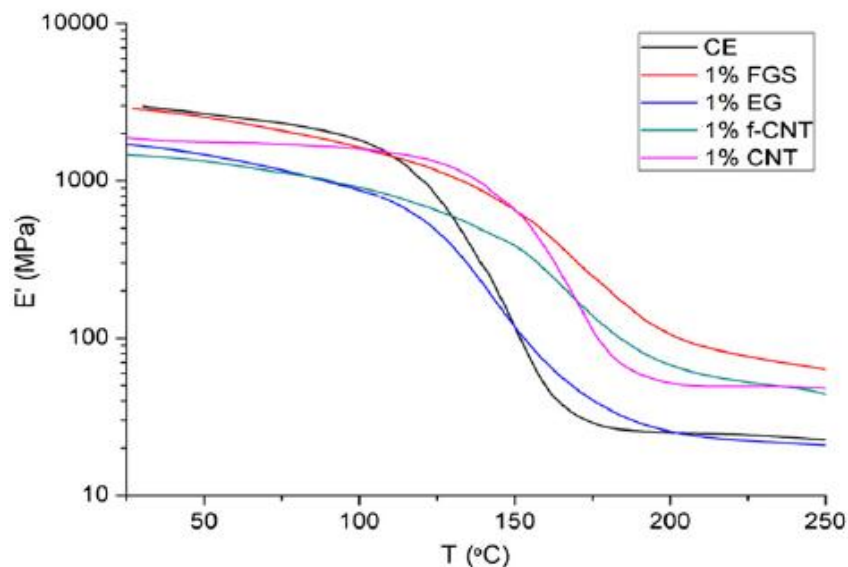


Figura 23. Módulo de almacenamiento ϵ' obtenido por el análisis de DMTA para diferentes nanomateriales a 1% en peso de fracción de carga. [22]

Las pruebas de dureza superficial se realizaron a temperatura ambiente, con un probador de microdureza superficial estándar Shimadzu, aplicándole una carga de 10mN con una velocidad de carga de 1.46 mN/s sostenido por 5s antes de descargar. Los resultados de las pruebas de microindentación realizadas a las superficies de las muestras fotocuradas se muestran en la figura 24, donde la respuesta de la resina pura, y de la resina con relleno de carbono fueron muy similares, aunque se puede observar un ligero aumento en la dureza de indentación para los rellenos de tipo lamina (FGS).

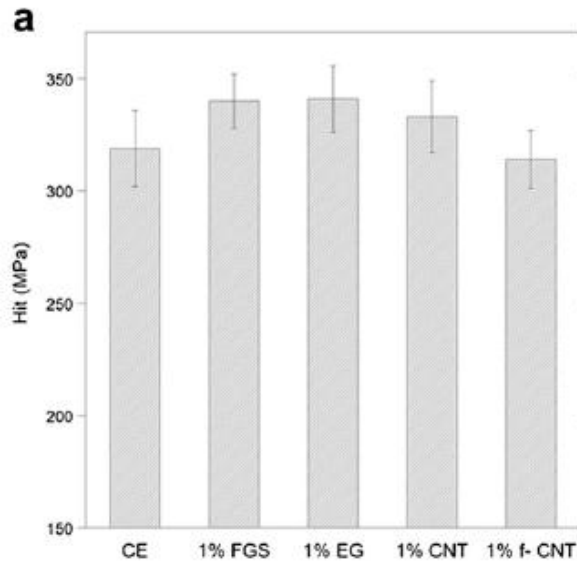


Figura 24. Valores de Dureza superficial para las diferentes mezclas de rellenos de carbono, y la resina pura. [22]

4.2.2 Preparación de Nanocompuestos de Epoxi-grafeno curados con UV

Los autores M. Martín-Gallegos y colaboradores (2011) mencionan que al agregar grafeno a matrices epoxi-poliméricas las propiedades térmicas se vieron mejoradas después del curado, además las propiedades mecánicas mejoraron con la dispersión del grafeno en la resina, el módulo de Young, la resistencia a la tracción así como la tenacidad fueron aumentadas considerablemente al agregar 0.5% de grafeno. Siendo de gran importancia la utilización de estos materiales en aplicaciones científicas e industriales. [17]

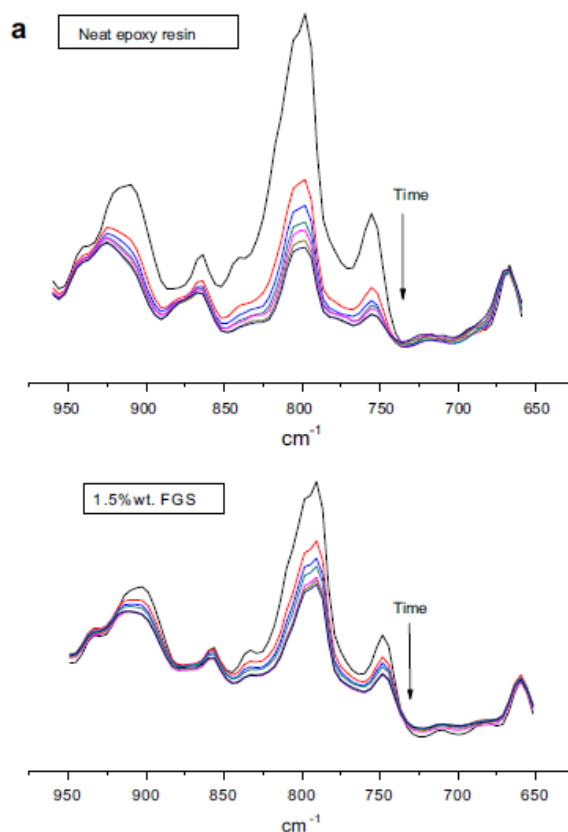
Los autores mencionan las ventajas de utilizar la tecnología de curado por UV por su velocidad de trabajo, el bajo consumo de energía, y la ausencia de emisiones de compuestos orgánicos volátiles, son las más notables. En su trabajo investigan el efecto del proceso de curado por UV en el grafeno y la resina epoxi mediante la evaluación de la cinética de fotopolimerización en tiempo real, se evaluaron las propiedades térmicas y viscoelásticas del material curado.

Se utilizó la resina Diepoxi bis-cicloalifática Carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexilo (CE) y el Trifenilsulfonio hexafluoroantimonato ($\text{Ph}_3\text{S}^+\text{SbF}_6^-$) y se utilizaron láminas de grafeno funcionalizadas FGS. Para la preparación de la muestra se dispersó grafeno directamente en la resina epóxica con un rango de peso de 0.5 y 1.5% en

peso en un Ultraturrax a 30000 rpm durante 10 minutos y en un baño de ultrasonido durante 10 minutos más para alcanzar una buena dispersión de la resina en el grafeno, después se mezcló 2% del fotoiniciador (Trifenilsulfonio hexafluoroantimonato) a cada formulación. La radiación inducida fue promovida por la radiación UV a cada muestra, 7.5 min a cada lado de la probeta, mientras que 3 minutos fueron necesarios para curar a la resina epoxi original.

4.2.2.1 Caracterización del nanomaterial

El objetivo de este estudio fue la preparación y la caracterización de recubrimientos de grafeno-Resina epoxi curados con fotopolimerización catiónica, evaluando el proceso de curado con RT-FTIR. En la figura 25 se muestra los espectros de FTIR en tiempo real tanto de la muestra original de la resina epoxi como de la muestra con 1.5% en peso de FGS donde se monitorea la banda del grupo epoxi que se encuentra alrededor de 750 cm^{-1} . A partir de las curvas informadas en la figura 25, se observa la alta reactividad de los grupos epoxi de la resina CE con una alta polimerización inicial, que después de 3 minutos se estabiliza alcanzando un valor de 80%, debiéndose esto a la formación de una red polimérica vítrea que dificulta la movilidad de las especies reactivas de modo que un gran número de grupos epoxi sin reaccionar permanecerán atrapados dentro de la red de polímeros vítreos.



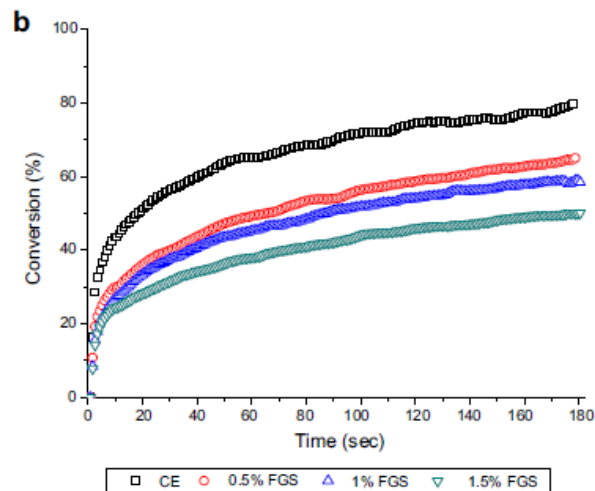


Figura 25 Fig. 1a Espectros FTIR en la región entre 950 y 650 cm^{-1} para la resina epoxi pura y la formulación que contiene 1,5% de FGS. 1b. Curvas de conversión de FTIR en tiempo real en función del tiempo de irradiación para la resina CE y para las formulaciones de resina epoxi que contienen 0.5, 1.0 y 1.5% en peso del grafeno. [17]

Al adicionar el grafeno a las formulaciones podemos observar una disminución de la velocidad de polimerización, en función de la carga de grafeno.

Se hicieron los estudios de morfología por medio del análisis de las muestras en el Microscopio electrónico de barrido con emisión de campo (FE-SEM) donde en la figura 26 se muestra (a) el comportamiento frágil típico de las matrices epóxica pura mientras que en la (b) se muestra la fractura menos quebradiza para el nanocompuesto al 1.5% en peso de grafeno.

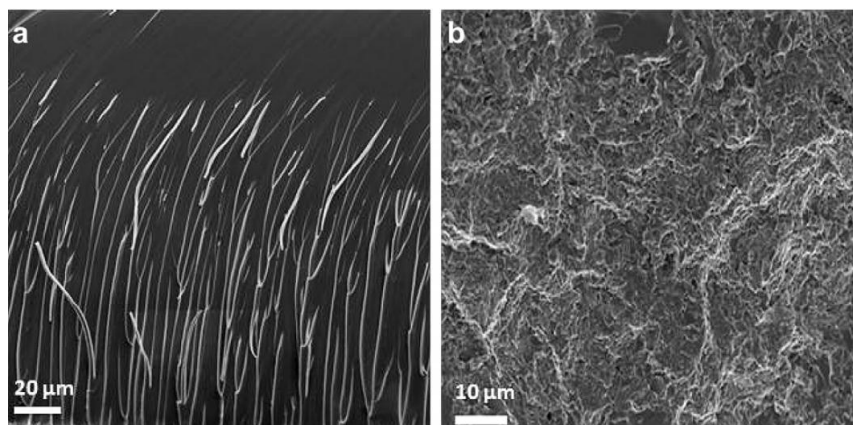


Figura 26. Imagen del FE-SEM obtenidas para la superficie de fractura de las muestras curadas. a) Resina epoxi pura y b) para el nanocompuesto que contiene 1.5% en peso de grafeno. [17]

En la imagen 27 se muestra la micrografía del TEM donde podemos observar que el grafeno fue dispersado uniformemente por toda la matriz polimérica, donde las partículas están completamente incrustadas en la resina epóxica que indica una estructura intercalada.

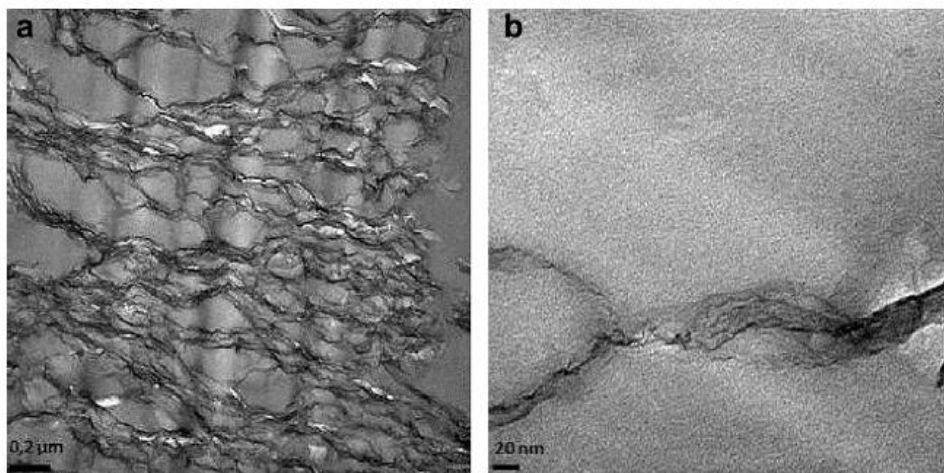


Figura 27. Imágenes de TEM de compuestos de resina epoxi-grafeno a un 1.5% en peso de grafeno. [17]

La caracterización térmica se realizó con el DSC que brindo información sobre el comportamiento térmico de las películas curadas obteniendo la Tg de los materiales, observando un gran aumento del favor de Tg en función del aumento del grafeno en las formulaciones curadas con UV. Mientras que para el análisis de propiedades viscoelásticas se utilizó el DMTA que permitió evaluar el comportamiento elástico y viscoso. En la tabla 5 se muestran los resultados obtenidos para la resina epoxi pura y los nanomateriales a diferentes concentraciones de grafeno.

Muestra	Conv (%) ^a	Conv (%) ^b	Contenido en gel (%) ^c	Tg (°C) ^d	Tg (°C) ^e
CE	80	100	100	155	206
0.5% FGS	65	100	100	167	214
1% FGS	59	95	100	181	230
1.5%FGS	50	98	99	195	243

Tabla 5. Propiedades de las películas de resina epoxi UV-curadas en presencia de láminas de grafeno [17]

a. Valor determinado con RT-FTIR

- b. Determinado por los espectros individuales tomados antes y después de 5 minutos de irradiación UV
- c. Determinado gravimétricamente con la ASTM D2765-84
- d. Determinado con DSC a rango de temperatura de 20°C/min
- e. Determinado por el análisis en DMTA, en tensión a 1 Hz de frecuencia

El aumento de la Tg podría deberse según los autores a la restricción de movimiento que proporcionan las láminas de grafeno en la cadena polimérica, sugiriendo una uniforme distribución del grafeno en la red polimérica.

El resultado obtenido para el análisis de DMTA reportado por los autores M. Martín-Gallegos et al (2011) se presenta en la imagen 28, donde podemos observar que la resina epoxi pura presenta una relajación de Tg a temperaturas más bajas, al ir aumentando el contenido de grafeno, la Tg se desplaza a temperaturas más altas. Los valores de Tg tomados como máximos en Tan Δ muestran la misma tendencia aumentan al aumentar el contenido de grafeno.

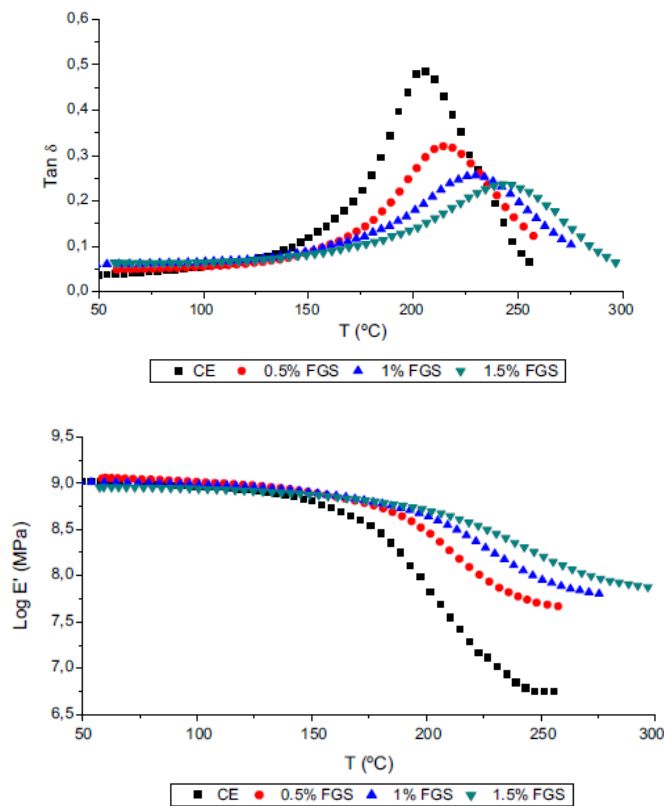


Figura 28. 1. Curvas de Tan Δ obtenidas por el análisis de DTMA para la resina epoxi pura, el sistema de resina epoxi-grafeno curado con UV y sus diferentes contenidos de

grafeno. 2. Curvas de módulo de almacenamiento obtenidas por el análisis de DMTA para la resina epoxi pura, y los sistemas de resina epoxi-grafeno con diferentes concentraciones.

[17]

Los autores M. Martín-Gallegos et al. (2011) [17] Concluyeron su trabajo sus láminas de grafeno se dispersaron con éxito en la resina epoxi, la mezcla dio como resultado el aumento en la rigidez de la red epoxi curada con un importante aumento en los valores de sus Tg, mejorando el rendimiento del módulo de almacenamiento para temperaturas más altas, también aumentado la dureza de la superficie, resaltando la posibilidad de mejorar el comportamiento mecánico de las películas epoxi con el curado UV.

5. ESTADO ACTUAL DEL ARTE

En resumen, se encontraron reportados en la literatura un número considerable de artículos donde se confirma la mejora y en ocasiones el aumento de las propiedades del grafeno con la resina epoxi que las que presentan por si solos estos materiales.

El grafeno, al ser un material relativamente económico y al presentar propiedades como buen resistencia y alta rigidez, al ser mezclado con polímeros el material resultante adquiere propiedades mejoradas que las que se presentan en cada material por separado.

El principal interés en el empleo de resinas epoxi-grafeno es la obtención de materiales con alto rendimiento para su uso en diversas aplicaciones en productos básicos y de ingeniería. El uso de materiales con rellenos a base de carbono como lo es el grafeno, los nanotubos de carbono, negro de humo, oxido de grafeno entre otros han sido aplicados para aumentar propiedades mecánicas, mejorar la estabilidad térmica y la conductividad eléctrica de las matrices poliméricas.

La aplicación de tecnologías rápidas y económicas como la fotopolimerización es de gran importancia en la industria por la rapidez del proceso ahorrando costos en el material final. También es importante denotar, que las propiedades aumentan al ser tratados con luz UV que, con tratamiento térmico, infiriendo que los fotoiniciadores tengan otras actividades que solo iniciar la reacción al activarse con la luz UV.

M. Martin-Gallego y colaboradores 2011 desarrollaron este trabajo investigando el efecto del proceso de curado por UV en el grafeno y la resina epoxi mediante la evaluación de la cinética de fotopolimerización en tiempo real, se evaluaron las propiedades térmicas y viscoelásticas del material curado. Los autores mencionan las ventajas de utilizar la tecnología de curado por UV por su velocidad de trabajo, el bajo consumo de energía, y la ausencia de emisiones de compuestos orgánicos volátiles, siendo estas las más notables.

Los autores utilizaron como reactivos la resina Diepoxi bis-cicloalifática Carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexilo (CE) y 2% en peso de Trifenilsulfonio hexafluoroantimonato ($\text{Ph}_3\text{S}^+\text{SbF}_6^-$) como fotoiniciador y utilizaron Láminas de grafeno funcionalizadas FGS. Para la preparación de la muestra se dispersó grafeno directamente en la resina epóxica con un rango de peso de 0.5 y 1.5% en peso. La intensidad de la luz UV fue de 55mW/cm^2 durante 15 min (7.5 por cada lado de la muestra). [17]

Bin Yu y colaboradores 2013 desarrollaron un sistema Grafeno-Tiol/ene por medio de una fotopolimerización, ellos afirman que al agregar una pequeña cantidad de carga de relleno de carbono a la matriz polimérica induce a un notable aumento en las propiedades térmicas y mecánicas del polímero matriz. Confirmando así que el uso de GNS como relleno promueve notablemente mejoras en las propiedades térmicas de las matrices poliméricas por si solas. El grafeno funcionalizado con silanos fue el material utilizado en este trabajo, siendo incorporado como láminas de grafeno en la matriz polimérica para obtener materiales de alto rendimiento. Ellos propusieron un nuevo sistema de fotopolimerización con tiol-ene por las ventajas que presenta, tales como las estructuras uniformes, baja contracción de polimerización dando como resultado que el grafeno funcionalizado mostro mejores propiedades que el grafeno sin funcionalizar.

La caracterización de los FGNS con silanos se llevó a cabo por AFM, SEM, TEM, FTIR, XRD, XPS, ²⁹SiNMR, observando por medio de las técnicas de SEM y TEM que las láminas de grafeno funcionalizado con silano se dispersó homogéneamente formando una fuerte adhesión interfacial con la parte Tiol-Ene, también se hicieron muestras sin tratamiento fotoquímico y demostraron que estos presentaron menores propiedades térmicas a los que se les irradia luz UV.

Los autores concluyeron que las FGNS con silanos se dispersaron homogéneamente en el sistema Tiol-ene formando una fuerte adhesión por los grupos organosiloxanos presente en la superficie, el aumento de la Tg también es ocasionado por los grupos organosiloxanos dado por la restricción del movimiento de las cadenas poliméricas, la estabilidad térmica se mejoró y hubo un aumento de las propiedades mecánicas gracias a la adhesión interfacial y a la rigidez del grafeno. [23]

M. Sangermano y colaboradores 2014 mencionan que el uso de la tecnología de curado por radiación se ha ido expandiendo rápidamente a escala industrial en los últimos 20 años. Estas tecnologías de UV continúan desarrollándose por sus ventajas económicas y ambientales (curado rápido, bajo consumo de energía, tratamiento a temperatura ambiente, formulaciones sin solventes, y bajo costo de materiales) sobre los procesos térmicos convencionales. En su trabajo menciona el uso de monómeros epoxi multifuncionales, donde el monómero de epoxiciclohexano es el más recomendado por sus buenos resultados al ser curados con luz UV por su buena reactividad y por las excelentes propiedades mecánicas del polímero final.

Los autores comentan que la velocidad de curado de los monómeros epoxi multifuncionales que son curados con luz UV usando polimerización catiónica fotoiniciada tienen una velocidad de curato típicamente que pasa a través de un máximo y luego decae rápidamente. Para retrasar la vitrificación y mantener la tasa global de curación acelerada se utilizan agentes de transferencia de cadena, los más comunes para este tipo de reacciones son los alcoholes.

También mencionan que el uso de revestimientos epoxi con tratamiento UV en conjunto con materiales de tipo rellenos de carbono como los CNT, MWCNT, GO tiene propiedades muy buenas, y son necesarias concentraciones muy bajas para alcanzar dichos resultados. [24]

Y. G. Jeong y J.E. An 2014 desarrollaron películas compuestas a base de resinas epoxi reforzadas con nanorellenos de carbono al 5% curadas con luz UV, la resina epoxi empleada es la CE y se utilizaron sales de Hexafluoroantimonato de triarilsulfonio ($\text{Ph}_3\text{S}^+\text{SbF}_6^-$) como iniciador para la polimerización catiónica. Las mezclas de los rellenos de carbono se hicieron en una relación de GNP y MWCNT en las siguientes proporciones: 10/0, 9/1, 7/3, 5/5, 3/7 y 0/10 en relación de peso, en este trabajo se estudió la resistividad eléctrica, la microestructura, la estabilidad térmica.

Para dispersar los rellenos de carbono en la resina epóxica se utilizó la sonificación, tolueno como solvente para reducir la viscosidad de la resina, el fotoiniciador se agregó al 2% en peso a la mezcla, después dicha mezcla fue sonificada durante 5 minutos, y aplicada sobre una película de poliimida para ser secada a 80°C durante 4 h eliminando así el tolueno residual. Las películas se curaron a 100°C durante 1 hora bajo luz UV con una irradiación de 40 mW/cm².

Las películas fueron analizadas por XDR, TEM, el comportamiento térmico y degradación térmica se caracterizó por TGA, bajo gas nitrógeno, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, la resistencia eléctrica y corriente, se midieron con ayuda de medidores múltiples y un Ohmímetro. Los autores concluyen en su trabajo que se obtuvieron películas con una estructura de redes interconectadas en las mezclas de GNP y MWCNT con la resina epoxi, al no tener GNP incorporado en la mezcla la resistividad eléctrica era inferior a las mezclas que si la contenían. Los autores encontraron que las películas curadas con luz UV eran térmicamente estables hasta 290°C ellos creen que al tener películas híbridas curadas por UV tienen rendimientos buenos en calentamiento eléctrico y térmico, para ser usado en suelos y textiles. [27]

Barletta M. y colaboradores 2015 desarrollaron compuestos para recubrir sustratos de plástico de alta ingeniería, los autores utilizaron como relleno GNP, y derivados de grafeno es decir óxido de grafeno reducido (GRO) modificados por compuestos amino organosilano para reforzar una resina epóxica cicloalifática curable por radiación. Dichos materiales se depositaron en policarbonato, investigando así sus propiedades mecánicas, resistencia química en ambientes ácidos y salinos. La resina epóxica utilizada fue CE que es curable en luz UV, se utilizaron sales de Hexafluoroantimonato de triarilsulfonio ($\text{Ph}_3\text{S}^+\text{SbF}_6^-$) como catalizadores catiónicos, los sustratos de policarbonato tenían un espesor de 0.7mm, 20 mm de ancho y 100mm de largo.

Las muestras fueron analizadas por FTIR en un rango espectral de 4000-400 cm^{-1} con una resolución de 2 cm^{-1} y una velocidad de adquisición de 64 escaneos por minuto. El análisis térmico de DSC se realizó en flujo de nitrógeno, desde temperatura ambiente hasta 420°C, con una velocidad de calentamiento de 5°C/ min. El análisis de morfología se realizó con el SEM utilizando un detector de electrones secundarios, al material también se le hicieron pruebas de raspado y carga constante midiéndose los resultados con el SEM.

La evaluación de la resistencia química, se hizo sumergiendo las muestras en soluciones acidas y básicas concentradas (HCl 3% y NaCl al 3%, NaOH 3%) teniendo una duración máxima de 300h. También se les hicieron pruebas de comportamiento de anti-suciedad de sustratos revestidos y no revestidos, así como pruebas de dureza y tensión superficial. En conclusión, con este trabajo los autores determinan que los rellenos de carbono funcionalizados (en este caso con silanos) obtuvieron mejores resultados en las propiedades mecánicas, en este caso los derivados de carbono fueron los más idóneos. [25]

Barletta M. y colaboradores 2016 en su trabajo evaluaron y compararon el grafeno y los derivados de grafeno cuando son utilizados para reforzar una resina epoxi curable por luz UV depositadas en policarbonato. Se investigaron primordialmente pruebas de raspado y los patrones de raspado residual por SEM.

La preparación del material se hizo a partir de CE-GO, CE-GNP, CE-fnGO estas se curaron bajo luz UV. Para evaluar las estructuras químicas, y cristalinas de los rellenos y recubrimientos se realizaron pruebas de IR, RAMAN y XRD. La morfología de los materiales se analizó con FE-SEM utilizando un detector de electrones secundarios (SE), las pruebas de rayado progresivo y constantes se realizaron con un nanoidentador después del rayado las grietas se midieron mediante el SEM.

Los autores concluyeron que los derivados de grafeno en particular el Óxido de grafeno funcionalizado con silanos es un material prometedor para su empleo, mostrando mejor dureza, mayor resistencia al raspado teniendo un comportamiento similar al que el GNP presenta. Por ejemplo, en la prueba de dureza el CE-GNP tiene una dureza Vickers de 23 ± 2 y dureza del lápiz 3H, mientras que el CE-fnGO tiene una dureza de Vickers de 23 ± 2 y una dureza del lápiz de 2H. [26]

Z.A. Ghaleb y colaboradores 2018 desarrollaron un conductor adhesivo eléctrico, que tiene como aglutinante la resina epoxi termoestable, debido a su facilidad de procesamiento, su alta resistencia a la tracción y módulo, buena resistencia térmica, resistencia al ataque químico, y sobre todo su bajo costo, mientras que el grafeno como ya se mencionaba presenta otras características excepcionales. Los autores funcionalizaron el grafeno con amina para eliminando los problemas interfaciales entre la interacción de la resina epoxi DGEBA y el grafeno, así como los problemas de dispersión, y alineación del grafeno. El tiempo de sonicación óptimo fue de 20 min de acuerdo a trabajos anteriores, a 50% de amplitud y 0.5 de ciclos de sonicación.

Los autores determinaron que al agregar 0.6% de grafeno funcionalizado con amina el compuesto resultante exhibe mejoras mecánicas significativas tanto en tenacidad a la fractura como en su resistencia a la flexión. [18]

6. OBJETIVO

Reportar el tipo de resina epóxica utilizada para la preparación de materiales con rellenos de carbono, en conjunto indicar el tipo de relleno y la cantidad de relleno utilizados frecuentemente para dicho proceso. Mencionar las condiciones de fotocurado requeridas durante el proceso de polimerización y concluir con las pruebas realizadas para la caracterización y la evaluación de las propiedades del nanomaterial con resina epóxica obtenido.

7. AREAS DE OPORTUNIDAD

Aun cuando existen diversos estudios sobre la obtención de materiales epoxi-grafeno y que su caracterización es en realidad muy basta, así como la aplicación de los materiales a niveles industriales, no sé ha llegado tan lejos con la funcionalización de los rellenos de carbono con materiales que suministren aún mejores propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas.

Uno de los puntos de mayor relevancia en la investigación de este trabajo fue el uso de silanos como materiales de funcionalización obteniendo excelentes resultados sobre todo con los derivados de grafeno. Siendo este un parteaguas para futuras implementaciones y el desarrollo de recubrimientos con excelente durabilidad al rayado para que su aplicación sea prolongada beneficiando la parte económica del producto.

Por otra parte, es importante mencionar que en los artículos referenciados en este trabajo no se hacen pruebas toxicológicas y es de gran importancia conocer el efecto de los materiales epoxi-grafeno en personas o animales que pudieran estar en contacto con ellos.

En la parte de análisis de propiedades todos los artículos mencionados hacen referencia a pruebas térmicas, microscópicas, espectroscópicas, y mecánicas, siendo artículos muy completos.

8. CONCLUSIONES

Durante la revisión bibliográfica se encontraron trabajos sobre la síntesis de materiales con matriz polimérica tipo DGEBA o CE y los rellenos a base de carbono como lo son el grafeno, óxido de grafeno, el grafito o los nanotubos de carbono entre otros, así como la importancia en la forma de dispersar estos materiales en las resinas epoxi, en dichos trabajos se evaluaron los nanocompuestos finales con análisis de morfología o análisis de microscopía como el SEM o TEM así como análisis térmicos con DSC o DMA, se evaluaron también sus propiedades eléctricas, de dureza e indentación entre muchas otras.

Finalmente se recopilaron diversos reportes en los cuales se buscaba ampliar las aplicaciones de las resinas epoxi con grafeno curadas con luz UV desarrollando materiales como nuevos recubiertos con mayor resistencia a rayado o a los químicos corrosivos, así como adhesivos con conductividad térmica, materiales con propiedades mecánicas y térmicas aplicables en la industria.

Por otra parte, existen reportes en los cuales se sintetizaban los rellenos de carbono donde se hacía funcionalizar con aminas, silanos o nanopartículas de metales que después eran incorporados a las resinas epóxicas para así mejorar sus propiedades, siendo estas aumentadas a comparación de las obtenidas con el relleno sin funcionalizar.

Es de gran importancia y en casi la mayoría de los artículos se menciona, la dispersión de la resina epoxi con el grafeno es determinante para las propiedades mecánicas y térmicas del material final, es considerada esta parte de mucha importancia para la obtención del nuevo material.

9. RECOMENDACIONES

Para el desarrollo de este trabajo que será realizado por la MC. Aida Esmeralda García, y después de revisar las referencias aquí anexadas, yo recomendaría el desarrollo de materiales de grafeno funcionalizados con silanos, nanopartículas de metales, o algún otro relleno de carbono, como derivados de grafeno que agregue o potencialice las propiedades mecánicas, térmicas, o eléctricas según sea la aplicación que le queramos dar a dicho material.

10. NOMENCLATURA

AFM	Microscopia de Fuerza Atómica
AlN	Nitruro de Aluminio
AO	Oxígeno Atómico
ASTM	Sociedad Americana de Pruebas y Materiales
BPH	N-bencilpirazinio
BQH	Hexafluororantimonato de N-bencilquinoxalino
BN	Nitruro de boro
°C	Centígrados
CE	Carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexilo
CNT	Nanotubos de carbono
CONACYT	Consejo Nacional de la Ciencia y la Tecnología
CO ₂	Dióxido de carbono
Cp	Calor específico
DGEBA	Diglicidil éter de Bisfenol-A
DDS	4,4'-diaminodifenilsulfona
DDM	4,4'-diaminofenil metano
DMA	Análisis Dinámico Mecánico
DMTA	Análisis Térmico Dinámico Mecánico
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
ESO	Aceite de soya epoxidado
ECO	Aceite de ricino epoxidado
EEC	3,4-Epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexanecarboxilato
EG	Grafito expandido
FTIR	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier
FGS	Láminas de grafeno funcionalizadas
f-MWCNT	Nanotubos de carbono con paredes múltiples refluídos.
GO	Óxido de Grafeno
GNP	Graphene nanoplatelets por sus siglas en ingles
GPa	Giga Pascales

HHPA	Anhídrido Hexahidroftálico
Hz	Hertz
HCl	Ácido Clorhídrico
h	Horas
J	Joule
K	Kelvin
NaCl	Cloruro de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
m	Metros
mm	Milímetros
MTHPA	Anhídrido Metil Tetrahidroftálico
MHHPA	Metil Anhídrido Hexahidroftálico
<i>m</i> -PDA	<i>m</i> -Fenilen Diamino
MWCNT	Nanotubos de carbono con paredes múltiples
nm	Nanometros
PA	Anhídrido Ftálico
PP	Polipropileno
Pa	Pascales
Ph ₃ S ⁺ SbF ₆ ⁻	Hexafloururoantimonato de trifenilsulfonio
RF-FTIR	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier en tiempo real.
²⁹ Si NMR	Resonancia Magnética Nuclear Silicio ²⁹
SEM	Microcopia Electrónica de Barrido
FE-SEM	Microscopio electrónico de barrido con emisión de campo
s	Segundos
SE	Electrones Secundarios
SiC	Carburo de silicio
Tg	Transición Vítrea
3,4,5,6-THPA	3,4,5,6-tetrahidroftálico anhídrido
TEM	Microscopia electrónica de trasmisión
TPA	TeraPascales
TC	Conductividad térmica
TA	Temperatura Ambiente

UV

Ultravioleta

W

Vatios

XRD

Difracción de rayos-X

XPS

Espectroscopia Fotoelectrónica

11. REFERENCIAS

- [1] Shan Liu et al. *Composites Part B* 136 (2018) 197-214
- [2] Young Gyu Jeong and Ji-Eun An. *Polymer* 2014; 63:1895-1901
- [3] Fan-Long Jin et al. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 29 (2015) 1-11
- [4] Noorhafanita Norhakim et al. *Sains Malaysiana* 43(4) (2014): 603-609
- [5] Jiacheng Wei, Thuc Vo and Fawad Imam. *RSC Adv.*, 2015, 5, 73510-73524
- [6] M. G Prolongo et al. *J Therm Anal Calorim* (2016) 125:629-636
- [7] M. Monti et al. *Composites: Part A* 46 (2013) 166-172
- [8] Y. Wu et al *Ultrasonics-Sonochemistry* (2018) 464-470
- [9] Martínez y Salavagione *Rev. Iberoam. Polím.*, 12(1) 53-63 (2011)
- [10] M. Martin-Gallego et al. *J Mater Sci* (2015) 50: 605-610
- [11] Sung-Chiun Shiu, Jia-Lin Tsai *Composites: Part B* 56(2014) 691-697
- [12] Fuzhong Wang et al. *J Mater Sci* (2015) 50: 1082-1093
- [13] H. M. Chong et al. *J. Mater Sci* (2016) 51: 8764-8790
- [14] Wen Zhang et al. *J Mater Sci* (2013) 48: 2416-2423
- [15] Hongyu Chen et al *Progress in Polymer Science* (2016) 59: 41-85
- [16] Quentin-Arthur Pountrel et al *Appl Compos Mater* (2017) 24: 313-336
- [17] M. Martin-Gallego et al. *Polymer* (2011) 52: 4664-4669
- [18] Z.A Ghaleb et al. *J Mater Sci: Mater Electron* (2018) 29: 3160-3169
- [19] Saucedo I (2007) Síntesis y estudio de una formulación fotocurable a base de un monómero trifuncional. (Tesis de Pregrado) Universidad Autónoma de Coahuila. Saltillo, Coahuila.
- [20] Mustata F. et al. *Applied Thermal Engineering* (2017) 25: 285-296
- [21] Kowalczyk K. & Kowalczyk A. *Progress in Organic Containings* (2015) 89: 100-105
- [22] M. Martin-Gallego et al. *Polymer* (2012) 53: 1831-1838
- [23] Bin Yu et al. *Chemical Engineering Journal* (2013) 228: 318-326
- [24] M. Sangermano, N. Razza, J. V. Crivello *Macromol. Mater. Eng.* (2014) 299: 775-793
- [25] Barletta M. et al. *Surface & Coatings Technology* (2015) 272: 322-336
- [26] Barletta M. et al *Progress in Organic Coating* (2016) 90: 414-424
- [27] Y.G. Jeon and J.E. An *Macromol. Res.* (2014) 22: 1059-1065